

分析および分光分析に勞を煩らわされた九州工業大学玉城助教授、住友金属工業株式会社渡辺正次郎氏、日立金属工業株式会社中原巧氏、実験に協力された山口勝也、石黒幸男そのほかの諸氏、並びに種々の実験材料を御提供下された黒崎窯業株式会社、日本タングステン株式会社に深く謝意を表する。(昭和 36. 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) F. D. RICHARDSON: "The Physical Chemistry of Melts" p. 77~95: 1953, Institute of Mining and Metallurgy, London
- 2) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES and G. WITHERS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 166 (1950), p. 213~234
- 3) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. & Pet. Eng., 200 (1954), p. 1136~1146
- 4) 大森, 三本木: 日本金属学会誌, 25 (1961), 2, p. 139~143
- 5) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc. Ser. A., 223 (1954), p. 40~62
- 6) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 185 (1957), p. 54~66
- 7) M. REY: Rev. Mét., 46 (1949), p. 849~858
- 8) L. YANG, C. L. McCABE and R. MILLER: "The Physical Chemistry of Steel Making" p. 63~64, 1958, John Wiley & Sons Inc. New York.
- 9) ELLIOTT: "冶金物理化学と製煉基礎論" p. 287 (吾妻潔他編, 金属工学講座)

鋼中非金属介在物の顕微鏡的形態と化学組成

および結晶学的組成*

大貫富蔵**・小池与作***・千葉富雄**

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

Tomizo ONUKI, Yosaku KOIKE and Tomio CHIBA

Synopsis:

The remarkably large streak seams occurred under particular operational conditions or experiments were observed to study precisely the mutual relations among their microscopic structures, chemical compositions, crystalline structures with an X-ray diffraction and polarizing microscope and by measurement of microhardness and etching grade. Most of these inclusions were artificially composed in order to identify the compositions of inclusions and to research the process of such occurrence.

(i) The physical and chemical characters of α -alumina, SiO_2 , MnO , MnO-FeO , sulphide, comparatively simple silicate and aluminate were sufficiently ascertained.

(ii) Microhardness test on inclusions was easily carried out in general case and recognized to be effective for the determination of various inclusions.

(iii) Grades of etching caused by reagents on each crystalline compositions of inclusions were different respectively, but often difficult to be decided quantitatively.

(iv) According to these experiments, chemical or crystalline compositions of streak seams can be nearly detected by their microscopic structure and microhardness.

(v) α -alumina inclusions were sometimes produced from the mullite in chamotte, when the deoxidation product which contained a high percentage of MnO reacted with the refractory chamotte.

I. 緒 言

砂疵の顕微鏡的形態や、物理的または化学的性質よ

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所, 研究所

*** 富士製鉄株式会社中央研究所, 工博

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。これらを究明する目的で、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、X線回折および偏光顕微鏡によりその組成構造を確認するとともにこれら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、試薬による腐食の程度などを試験し相互の関係を求めた。さらにまた介在物各組成を確認し、その発生過程を明らかにするため若干の介在物試料を合成し調査した。

II. 実験方法

硬度の測定は明石微小硬度計を用いた。酸化物のうちにはもろくて、圧痕の形が正確でないものがあつたが、これは推定値を示した。測定荷重は 50 g, 100 g, 200 g とし、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。また α アルミナのごとく硬度が著しく大きく換算表に数値の示していないものは、つぎの式より概略値を求めた。

$$H_v = \frac{\text{Applied load (kg)}}{\text{Contact area of indenter (mm}^2\text{)}}$$

介在物組成の試薬による腐食試験は Table 1 により行なつた。介在物の合成実験には Fig. 1 のごとき特殊形状のルッポに、各種脱酸剤とスケールまたは、耐火物を溶融した後常温まで 4 時間の除冷を行なつた。

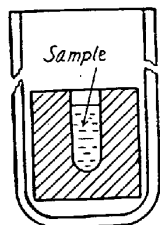


Fig. 1. Special crucible.

またこの溶解にタンマン炉を用いので、Fig. 1 の外側ルッポを長くした場合は、大気圧に近い状態で行なわれたことになるし、外側ルッポを使用しない場合は還元性となる。

酸化物系介在物の組成が主として SiO_2 , Al_2O_3 , MnO および FeO であることにより、酸化物の合成に対して

Table 1. Etching test.

Reagent	Time (mn- s)
20% HF	10~0
10% HNO_3 in alcohol	0~5
5% HCl in alcohol	5~0
Aq. Sol. of 10% H_2CrO_4	5~0
Sat. SnCl_2 in alcohol	5~0

は SiO_2 , Al_2O_3 , MnO および SiO_2 , MnO , FeO の三元系またはそれらの二元状態図を基礎として、溶解試料の配合を定めた。硫化物については MnS , FeS , MnO , FeO の状態図を利用した。また溶解の目的により、シヤモットのほかに純粋の MgO , MnO_2 , SiO_2 あるいは Al_2O_3 のルッポを使用した。この場合はアラビヤゴムをバインダーとし、焼成温度は $1,350^\circ\text{C}$ とした。

III. 実験結果

(1) 鋼材中の砂疵の組成と性質

(i) α アルミナ, 高アルミナ介在物

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、

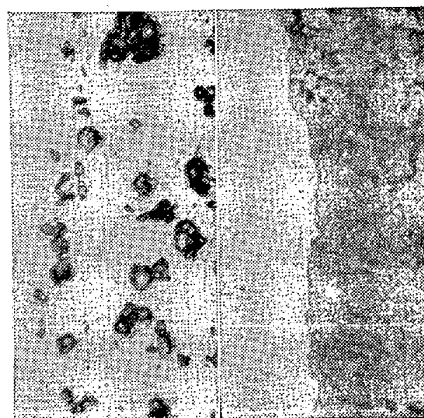
(Photo. 1(a))

(b) Mn, Fe-silicate などの地により α アルミナが結合されているもの (Photo. 1

(b)), (c) 稀に

珪酸塩の地に α アルミナがほかの結晶と混在しているものなどがある。

これら介在物の化学分析値を Table 2 に示した。X線回折により (a) および (b) 中の結晶は α アルミナであり、また (b) の地は非晶質の Mn-Fe-Al であるこ



(a) (b) ($\times 400$)

Photo. 1. α -alumina and high-alumina inclusions.

Table 2. Chemical composition of alumina and high-alumina inclusions.

Samp. marks	Comp.(%)			
	Al_2O_3	SiO_2	MnO	FeO
(a)	(100)			
(b)	70.0	12.2	7.5	6.1
(c)	39.7	32.0	27.3	0.6

Table 3. Microhardness of α -alumina and matrix.

Sample marks	Microhardness	
	α Al_2O_3	Silicate matrix
(a) α -alumina		
(b) α -alumina in matrix	1800~2500	850~900
(c) α -aluminan in matrix	2000~3000	800~850
Natural corundum	2500~3500	

とが確かめられた。これら介在物および天然産のコランダムについて微小硬度を測定した結果を Table 3 に示す。炭素鋼材中に発見される酸化物系介在物の硬度 (MH_v) は後に示すように普通 400~900 で稀に認められるムライト系のもので 1,500 程度に測定される。αアルミナはこれらの介在物に比し著しく硬度が大きいため、普通の方法で研磨した場合は Photo. 1(b) および後に示す Photo. 4(c), (d) などのごとく珪酸塩の地より凸状に浮び上つて見える。硬度 1400~1500 程度までは普通の研磨によっ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。

Photo. 1 (a), (b), に示すαアルミナは 20% HF 王水に全く溶けないが Photo. 2 の地の珪酸塩は 20% HF や王水に溶ける。

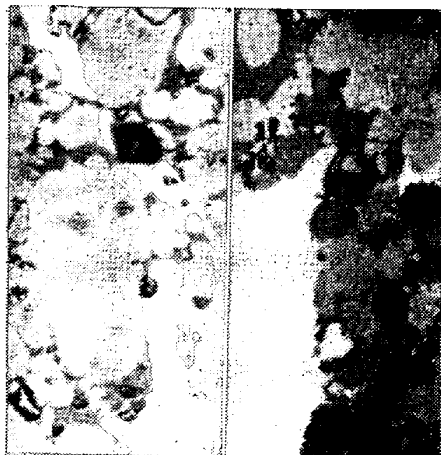
(ii) 珪酸塩

普通炭素鋼材中に発見される珪酸塩としては (d) MnO 10% 程度含有のもの (Photo. 2(d)) および (e) MnO 30% 以上, SiO₂ 50% 程度のもの (Photo. 2(e)) および (f) 耐火物に近いものの 3 種類がある。その化



(d) (e) (×200)

Photo. 2. Silicate inclusions.



(g) (h) (×200)

Photo. 3. MnO·FeO inclusions.

Table 4. Chemical composition of silicate inclusions.

Comp. (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO
Samp. marks				
(d)	45.4	26.7	11.4	13.4
(e)	50.2	8.2	34.3	8.6
(f)	61.0	28.9	2.5	3.5

Table 5. Microhardness of silicate inclusions.

Inclusion samples	Microhardness	
	Matrix	Crystal
(d) MnO about 10%	620~680	750~850
(e) { MnO over 30% SiO ₂ about 50%	580~620	
(f) Similar to refractory	670~730	

Table 6. Chemical composition of MnO·FeO inclusions.

Comp. (%)	MnO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Samp. marks				
(g)	55.0	28.7	3.1	1.6
(h)	52.6	21.3	9.1	4.5

学分析値を Table 4 に示した。X線回折の結果は、(d) は非晶質の Mn-silicate, (e) は非晶質の珪酸塩の地にクリストバライトの析出したものであることが確かめられた。

また、これらの介在物の硬度を測定した結果を Table 5 に示す。(e) の結晶 (クリストバライト) はもろく硬度は推定値で若干低く測定されている。また、この結晶は弗酸により地よりも容易に腐食される。地も徐々におかされる。

(iii) MnO·FeO 系

リムド鋼に発見される (g) MnO·FeO 系介在物および (h) MnO·FeO のほかに SiO₂, Al₂O₃ の若干含有されたものを Photo. 3(g), (h) に示した。またその化学組成は Table 6 のごとくである。X線回折の結果 (g) にはマンガノサイト (FeO 固溶), (h) にはマンガノサイト (FeO 固溶) とテフロイトとが認められた。

淡灰色粒状の部分 (MnO·FeO 固溶体) の硬度は 440~460 で、灰色の粒界部分 (テフロイト) の硬度は 580~630 である。FeO, MnO の粒は 10% HNO₃ アルコールにはほとんどおかされないが、5% HCl アルコールにおかされる。シリケートの粒界は 10% HNO₃ アルコールには不溶、5% HCl アルコールには 1 部おかされる。

Table 7. Composition of α -alumina and aluminate.

Sample No.	Metallic Mn (g)	Metallic Si (g)	Al (g)	Scale (g)	Crucible	α -alumina	Max. temp. (°C)	Atmosphere
1	0.8			0.8	Chamotte	Found	1,620	Mostly air
2	0.6	0.3		1.5	//	None	1,670	//
3	0.6	0.3		1.5	//	Found	1,670	//
4	0.4		0.3	1.5	//	//	1,670	//
5	0.4	0.2	0.2	1.6	//	//	1,670	//
6	1.5	0.15		2.0	MgO	None	1,670	//
7	0.9	1.6	0.4	8.0	//	//	1,670	//
8	{ 0.8 3.5		0.35		Al ₂ O ₃	Found	1,740	//
9			0.2	2.0	//	None	1,740	//

またメカニカルパイプなどに見られる FeO 系介在物は 90% 程度が FeO で、単調な灰白色を呈し、介在物の硬度は 460 程度である。FeO は 5% HCl アルコールにおかされる。

(iv) 硫化物系

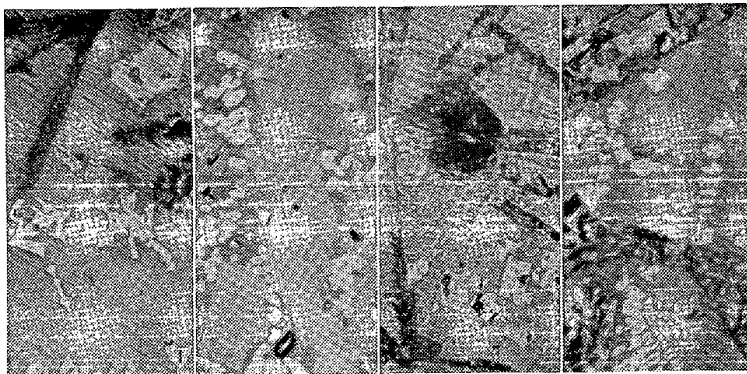
これは一般によく知られているもので、単調なやや黄色みをおびた灰白色を示し、普通、顕微鏡的なものである。組成は MnS (FeS) と考えられ微小硬度の測定値は 280~320 である。この硫化物は 10% HNO₃ アルコール、5% HCl アルコールに溶ける。

(2) 合成介在物の生成過程とその性質

(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 Al₂O₃ 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 7 に示す溶解試験を行なった。シャモットルッポを使用した場合は、ルッポが溶けるので、少量のシャモットの粉末を入れて溶解した場合とほとんど同様であった。

Table 7 の試料 1, 2, 3, 4 の組織を Photo. 4 (a), (b), (c), (d) に示した。X 線回折および偏光顕微鏡による調査の結果、試料 1, 3, 4 などの柱状結晶は α

Photo. 4. α -Alumina and aluminate.

アルミナであり、試料 1, 4 などの明かるい灰白色の樹枝状結晶または塊状結晶はガラキサイトおよびヘルシナイトを主成分とするものであり、試料 2, 4 などの明度の低い淡灰色斜方晶形はムライトであり、地の部分はほとんどガラス質であることが確かめられた。Table 7 の試料 No. 4, 5, 8 より明らかなるごとく 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、試料 1 のごとく多量の MnO がシャモット中のムライトの SiO₂ と反応して Al₂O₃ 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。試料 1 に SiO₂ を共存させた試料 2 や Al を添加しても SiO₂ の発生量の多い試料 7 には α アルミナは認められないことがある。試料 6 のごとく Al の添加もなくルッポなどにより Al₂O₃ の供給もない場合は明らかに α Al₂O₃ は認められない。

試料配合および状態図より明らかなるごとく試料 8 は Al₂O₃ と MnO より MnO·Al₂O₃ と MnO またはアルミナを、また試料 9 は FeO と Al₂O₃ より FeO·Al₂O₃ を発生させたものである。この試験ではムライトの結晶はシャモットルッポを使用したものにはいずれも Photo. 4 のごとく多少の差はあるが認められた。試料 1~9 および 1,700°C に加熱徐冷してムライトを析出させたシャモット (Al₂O₃ 40%) の各結晶組成の形態とその硬度を測定した結果を Table 8 に示した。腐食の程度については 20% HF により、 α アルミナおよびムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) はおかされず、ガラキサイト (MnO·Al₂O₃)、ヘルシナイト (FeO·Al₂O₃) などもほとんどおかされないが、これら試料の地となつてい各種珪酸塩は徐々におかされる。

(ii) MnO·FeO 系

MnO·FeO 系 または MnO 系介在物の発生条件を調査するため Table 9 の溶解試験を行なった。試料 2 では MnO-SiO₂ の二元系より MnO が析出したものであり、粒界は Mn

Table 8. Microhardness and structure of α -alumina and aluminates, etc.

Sample No.	Crystal structure	Microscopic states	Micro-hardness
1	α -Alumina	(i) Gray columnar, Hexagonal	2,700
	Hercynite	(ii) White gray grain Cubic	1,350
	Silicate	(iii) Non-crystalline matrix	700
2	Mullite	(i) {Pale gray, Orthorhombic Similar to 1 (iii)}	1,550
	Silicate		850
4	α -Alumina	Similar to 1(i)	4,000
	Mullite	Similar to 2(i)	1,600
	Galaxite	{White gray, dendritic, cubic	1,150
	Silicate	Similar to 1(iii)	750
5	Mullite	Similar to 2(i)	1,400
	Silicate	Similar to 1(iii)	700
8	Golaxite	White gray	1,100
	MnO	Light gray	370
9	Hercynite	White gray	1,300
Chamotte	Mullite Silicate	Similar to 2(i) Similar to 1(iii)	1,400 880

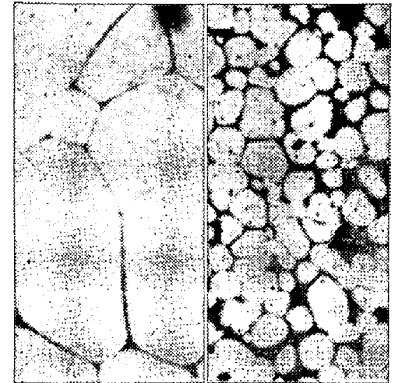
Table 9. Composition of MnO and MnO·FeO.

Sample No.	MnO ₂ (g)	SiO ₂ (g)	Fe (g)	Al (g)	Mn (g)	Scale (g)	Crucible	Atmosphere	Max. temp. (°C)
1	5	{(Si) 0.4	5		1.5		MgO	Mostly air	1,670
2	3.3						MnO ₂	Reducing	1,650
3		{(Si) 0.5		0.8	1.0	2.0	//	//	1,670
4							//	//	1,670
5							//	//	1,670
6	1.5						//	//	1,770
7	1.5				3.0		Argon	1,670	

Table 10. Microhardness and composition of MnO·FeO, etc.

Sample No.	Microscopic states	Micro-hardness	Composition
1	White gray grain	530	MnO·FeO (MgO)
	Gray boundary	710	
2	White gray grain	350	MnO
	Gray boundary	640	
3	White gray grain	440	Mn-silicate
	Gray boundary	640	
4	White gray grain	390	MnO·FeO
	Gray boundary	750	
5	White gray grain	390	Mn, Fe silicate
	Gray boundary	740	
6	White gray grain	400	MnO (FeO)
	Gray boundary	740	
7	White gray grain	400	MnO, Al ₂ O ₃ , FeO
	White gray grain	360	

SilicateであることをX線回折および偏光顕微鏡により確認した。またこの試料では肉眼でも緑色の MnO が認められた。試料3は MnO·FeOを、試料4は MnO, SiO₂, FeO 系より MnO·FeO を、試料5は MnO, Al₂O₃, FeO 系より MnO·FeO を、また試料6は MnO を生成させたものである。試料3, 4の顕微鏡組織をそれぞれPhoto. 5 (e), (f) に示した。これら試料の微小硬度を測定したものおよび組成を Table 10 に示した。試料1で MnO·FeO の硬度が鋼中に発見されるものより高いのは MgO の影響によるものと思われる。また腐食の程度については MnO および MnO·FeO は 10% HNO₃ アルコールにはほとんどおこされないが、5% HClアルコールなどによつておこされる。



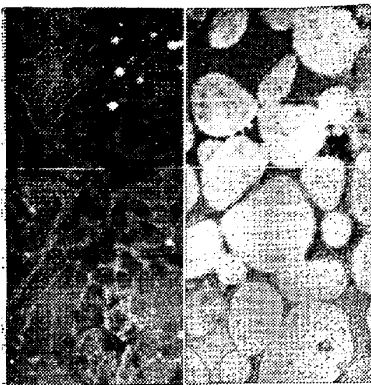
(e)(×400) (f)(×100)
Photo. 5.
MnO·FeO inclusions.

(iii) 珪酸塩
珪酸または珪酸塩系介在物の発生条件を調査するため、Table 11 の溶解試験を行なつた。試料

1, 2は SiO₂, 試料3は MnO, 試料4は α -Al₂O₃ を析出させようとしたものであり、試料1および3の組織をそれぞれ Photo. 6(g), (h) に示した。以上の試料および石英パイプについて微小硬度を測定したものおよ

Table 11. Composition of silica and silicate.

Sample No.	Si (g)	Mn (g)	Al (g)	MnO ₂ (g)	Scale (g)	Crucible	Atmosphere	Max. temp. (°C)
1	1.0				2.5	SiO ₂	Mostly air	1,670
2	1.6	0.9	0.4		8.0	SiO ₂		1,670
3	0.5			2.0		MnO ₂		1,670
4	1.0	0.9	1.0		8.0	Al ₂ O ₃		1,700



(g)(×100) (h)(×400)
Photo. 6. Silica and silicate inclusions.

び組成を Table 12 に示す。試料 1 および 2 の灰色結晶はもろく、圧痕が不鮮明で硬度は若干低く推定値である。これは X 線回折および偏光顕微鏡による試験の結果、クリストバライトであることを確認した。また非晶質の石英パイプは圧痕

が鮮明であつたが、これを 1,740°C に加熱徐冷したクリストバライトでは圧痕が不鮮明となつた。また試料 3 は X 線回折の結果、マンガノサイトの結晶とテフロイトの粒界よりなつてゐることが確められた。腐食の程度については SiO₂ は 20% HF に溶けるがそのほかの試薬に溶けない。鉄珪酸塩、マンガノ珪酸塩は 20% HF によりおかされる。鉄珪酸塩は 5% HCl アルコール、10% クロム酸水溶液に溶けないが、マンガノ珪酸塩は

Table 12. Microhardness and composition of silica and silicate.

Sample No.	Microscopic states	Micro-hardness	Composition
1	Gray crystal White gray matrix	850 (about) 620	Silica Fe-silicate
2	Gray grain	740	Silica
3	White gray grain Gray matrix	340 650	MnO Mn-silicate
4	Gray crystal White gray matrix	1,800 1,200	α Al ₂ O ₃ Fe.Mn.Si aluminate
Quartz pipe	Non-crystalline Cristobalite	850~930 800~850 (about)	

Table 13. Composition and microhardness of sulphide.

Sample No.	Mn (g)	FeS (g)	S (g)	Crucible	Atmosphere	Max. temp. (°C)	Microhardness	Composition
1	2.7		1.6	MgO	Reducing	1,670	{ Pale gray grain 250 White gray 1,050	MnS
2		3.0		Al ₂ O ₃	"	1,400	{ White gray 220	FeS
3	0.9	1.5	0.5	Al ₂ O ₃	"	1,600	{ Pale gray grain 260 White gray 190	MnS FeS

わずかにおかされるようである。

(iv) 硫化物

硫化物についての溶解試験および各組成の微小硬度の測定結果を Table 13 に示した。MnS は 10% クロム酸水溶液および塩化第 1 錫飽和アルコールに溶けるが、FeS はほとんど溶けないようである。そのほかの試薬に対して MnS, FeS はともに溶ける。

IV. 総括

砂疵の顕微鏡的形態、化学成分、各結晶組成の X 線回折、偏光顕微鏡、微小硬度および腐食などの試験を行い相互の関係を求めるとともに、これら介在物を合成して各組成を確認し、併せてその発生過程につき 2, 3 の実験を行なつた。

(i) α アルミナ, SiO₂, MnO·FeO, MnO, 硫化物および簡単な珪酸塩やアルミネートについてその物理的または化学的性状を明らかにした。

(ii) 微小硬度については極めて高値を示す α アルミナおよびもろくて圧痕の不鮮明なクリストバライトのほかは正確な測定が可能であり、α アルミナや SiO₂ もこのような特徴よりかえつて容易に識別し得る。微小硬度の測定は砂疵の判定に有効である。

(iii) 砂疵の各組成は試薬により腐食の程度がそれぞれ異なるが、腐食程度の判定は困難な場合も多く実用上十分効果的とはいえない。

(iv) 各種比較試験の結果、砂疵の顕微鏡的形態および微小硬度によりおおむねその組成を判定し得ると考えられる。

(v) Al による脱酸生成物が α アルミナのおもな原因とされているが、MnO の特に多い脱酸生成物がシャモットに作用する場合は、ムライトより α アルミナの析出する可能性がある。(昭和 36 年 6 月寄稿)