

とはなにお意味するものか、今後の研究が必要であるが、高濃度の珪素は確かに脱砒を促進させるといえる。

なお、真空溶解により珪素は全く脱離されず、むしろ濃度が高くなる傾向にあり、G. M. GILL⁴⁾ H. C. CHILD⁵⁾らの報告と一致するものである。

1.22~1.67% P の Fe-P-As 合金 (0.38~0.44% As) についての結果は Fig. 2 の G 曲線のごとくで上記したいずれの合金よりも脱砒し易くなっていることがわかる。なお燐は珪素と同様真空溶解により全く脱離されない。

IV. 考 察

E. T. T. TURKDOGAN⁶⁾ らは珪素および燐により、溶鉄中の炭素の飽和濃度が低下する現象について、溶鉄中で炭素、珪素、燐原子が正の電荷を有するため、互に反撓し合う結果、活量を増加させるものと仮定している。この報告からすれば、珪素および燐の溶鉄中の飽和炭素に対する相互作用母係数は $e_c^{(Si)}=3.4$, $e_c^{(P)}=4.0$ となり、さらに、これとほとんど同じ値を報告している NEUMANN らは原子番号と相互作用母係数の関係から砒素の炭素に対する相互作用母係数 $e_c^{(As)}$ も $e_c^{(P)}$ とほぼ同じ値であるといっている。砒素は周期律表における位置からも、燐と類似するものであるから、溶鉄中では燐、珪素と同程度に正の電荷を有しているものと考えられ、溶鉄中の砒素の活量を燐および珪素が増加させるであろうと推定される。さらに溶鉄中の一元素の活量に対する第三元素の影響の理由として、鉄原子と第三元素の結合力があげられるが、燐は単体であれば非常に高い蒸気圧を示すにもかかわらず、溶鉄中の燐は真空溶解により全く脱離されないことから、また、珪素は SiC という安定な化合物を作るにもかかわらず、溶鉄中では炭素の活量を増加させることから、燐および珪素の鉄との結合力は非常に大と見るべきで、これらの元素が添加されれば鉄との結合力により小さくさせられている砒素の活量が増大するであろう。以上のことより珪素および燐添加により、脱砒率が向上することは、添加により溶鉄中の砒素の活量が増加するためと考える。

すべての実験は黒鉛ルツボで行なわれたため、脱砒に対する炭素の影響が考慮されていない。W. A. FISCHER らは炭素は真空溶解による脱砒に影響を与えないといっているが、今後黒鉛ルツボを用いない実験により、このことを確認しなければならない。

なお、本実験における鉄の蒸発損失は M. OLETTE らのものに比し、いちじるしく低値であつたが、この理由としてはルツボおよび装置の形状、金属蒸発にともなつて析出する黒鉛が蒸発表面を覆うことなどのためと思われる。

V. 結 言

真空溶解による溶鉄の脱砒と、この脱砒に対する添加元素の影響を検討した。

その結果、Fe-C-As 系の溶鉄では約 30% までの脱砒が可能であるが、それ以上は望めない。しかしながら、高濃度の Si または P を加えることにより、脱砒をいちじるしく促進することが明らかとなつた。

文 献

- 1) M. OLETTE: Mém., Scient., Rev. Mét., 57

(1960) 2, p. 467.

- 2) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 1, p. 199.
3) JIS. G. 1225 (1958) 鋼および鉄の砒素定量分析法。
4) G. M. GILL, E. INESON & G. WESLEY: Austin, J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 191 (1959) 1, p. 172.
5) H. C. CHILD & G. T. HARRIS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 190 (1958) p. 414.
6) E. T. T. TURKDOGAN & L. F. LEAKE: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 179 (1955), p. 39.

669.18, 046.558.5 = 669.74 = 620.192, 48

(48) Fe-Mn-O 系の非金属介在物について

62228
(脱酸生成物に関する研究—I)

八幡製鉄所技術研究所

1285~1297
工博 瀬川 清・工博 渡辺司郎・○福山尚志

Nonmetallic Inclusions in Iron-Manganese-Oxygen System.

(Study on deoxidation products—I)

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Shirō WATANABE and Takashi FUKUYAMA.

I. 緒 言

従来鋼中の非金属介在物については、多くの人々により研究されている¹⁾²⁾が未だ十分とはいえない。本研究は非金属介在物に関する基礎的資料を得るために、まず脱酸生成物について、これまでに開発された各種の介在物同定法を併用して、単純な系から順次実用鋼種に到るまで体系的に研究して行なうとするものである。本報告はその第1報として、Fe-Mn-O 系の脱酸生成物について、光学顕微鏡観察およびアルコールヨード法、electron probe X-ray microanalyser (以下 E. P. M. A と略す) などの分析方法を併用して、酸化物系介在物の形状、組成、量などを検討し、その生因について考察を試みると共に、熱間加工による介在物の形状の変化についても検討を行なつた結果を報告する。

II. 実験方法

高周波炉を用いて、Ar ガス気流中にてマグネシアルツボ内で電解鉄 (99.9%) を溶解した。溶落ち後 1600°C に保定して、脱酸剤 (99.8% 電解 Mn) を投入した。脱酸剤投入後 1600°C にて 5mn 間保定して、下広鑄型に鑄込み空冷し 6kg の試験鋼塊 (75mm φ × 160mm) を溶製した。なお試料 1 と試料 3 は鑄込まずにルツボ内で空冷した。脱酸剤投入直前と鑄込み直前に石英管にて試料を吸上げ酸素分析試料とし、またこの試験鋼塊より各種の試料を主として鋼塊中心部より採取した。また介在物の形状におよぼす熱間加工の影響をみるために、鋼塊より切り出した試料を 1/10 の鍛造比で、900°C ~ 1000°C にて鍛造してその鍛延方向を検鏡した。

Table 1. Results of chemical analysis of ingots deoxidized by manganese, and composition of isolated inclusions.

Ingot No.	Chemical analysis of ingots wt.-%								O ₂ before deoxidation wt.-%
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	O	
1	0.01	0.01	0.13	0.006	0.009	0.008	0.008	0.119	0.134
2	0.01	0.03	0.34	0.006	0.013	0.008	0.008	0.124	0.184
3	0.01	0.02	0.72	0.006	0.010	0.008	0.008	0.074	0.116
4	0.007	0.02	1.30	0.004	0.009	0.008	0.008	0.049	0.165
5	0.01	0.02	2.00	0.003	0.011	0.008	0.008	0.036	0.160

Ingot No.	Chemical analysis of alcoholic-iodine residues wt.-% of ingot sample						Results of E. P. M. A. wt.-%*		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Total wt.	Total O	FeO	MnO	Total
1	0.0032	0.0040	0.675	0.088	0.7702	0.173	83	4	87
2	0.0034	0.0068	0.430	0.175	0.3849	0.140	61	18	79
3	0.0030	0.0048	0.091	0.200	0.2988	0.069	17	96	113
4	0.0076	0.0094	0.007	0.036	0.0600	0.018	79	35	114
5	0.0053	0.0057	0.018	0.023	0.0520	0.016	30	92	122

* E. P. M. A=electron probe X-ray microanalyser.

III. 実験結果

Table 1 に実験結果を示す。Mn 含有量の異なる5コの鋼塊を溶製したが、Mn 量が増加するにつれて鋼中の酸素量が減少していることが判る。脱酸前の鋼中酸素量は、ややバラツキがあるが0.12%~0.18%の範囲に納まっている。第4項にアルコールヨード法により抽出分離した介在物残渣の化学分析値を示した。

鋼中の Mn 量が増すにつれて、介在物中に占める FeO の割合は次第に減少して、MnO の占める割合は増しており、同時に介在物の全量は次第に少なくなっていることが判る。また抽出介在物より計算した酸素量と真空溶融法による酸素量とが比較的近似していることより、酸化介在物はほぼ完全に分離されるものと思われる。第5項には EPMA による個々の介在物の分析結果を示す。この場合も鋼中の Mn 量が増すにしたがい介在物中の FeO の割合は次第に減少し、MnO の割合が次第に増していることが判る。FeO と MnO との合計が100%にならず過不足があるのは、現状では EPMA で定量するには未だ不十分であることによるものと考えられる。Fig. 1 にこれらの試験鋼塊中に生成している介在物の顕微鏡写真を示す。鋼中の Mn 量が少ない場合には、wüstite に似た小さな淡灰色の球状介在物が多数みられる (1, 2)。さらに Mn 量が増すと介在物中の MnO の割合は増し生成する介在物は角型で外側は灰色で内側がやや透明で青味がかつて見える³⁾。さらに Mn 量が増すとこれらの角型の介在物の他に、樹枝状や棒状で内部が透明で内部反射により非常にきれいな青緑色を呈する介在物 (4, 5) が生じているがその数は少なくなっている。Photo. 1 に鍛造後の鋼塊中の介在物の顕微鏡写真を示す。MnO 含有量が少なく wüstite の組成に近い球状介在物は 1, 2 のごとくやや変形しているものもある。しかし MnO の割合が多い, 3, 4 のとき角型や樹枝状の介在物はほとんど変形せず, 4 にみられる



Photo. 1. Inclusion of forged ingot 1, 2, 3 and 4. ×500(2/5)

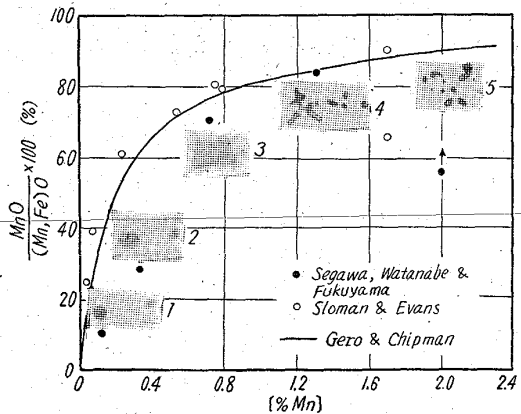
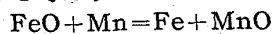


Fig. 1. Relation between the inclusions composition and the metallic manganese content of ingots, and the inclusions of ingots. ×500(2/5)

ように材料の流れに沿って並んでいることが判る。

IV. 考察

溶鉄中における Mn と O との反応は、次式で表わされ Mn 脱酸により生成する介在物は FeO と MnO よりなると考えられる。



これまでの研究によれば FeO と MnO とは溶融状態ではたがいに溶け合うが、固体における状態については、完全に一致した結論は得られていないが、現在のところ固体の場合にも全率固溶体を作るとい説が多数を

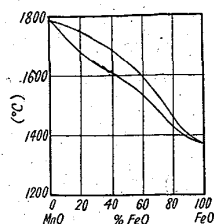


Fig. 2. Phase diagram of MnO-FeO system.

占めてをり、本実験における介在物の検鏡結果よりも介在物中に異相は認められず固体状態においても全率固溶すると考えられる。Fig. 2 に MADDOCKS³⁾ の求めたFeO-MnO三元系状態図を示す。本実験結果を基にして、この状態図より (Fe, Mn) O 固溶体の生成について考察してみよう。Ingot No. 1 および 2 の鋼塊中に生成する介在物は、本実験結果によると、それぞれ大凡MnO を 10% および 15%~25% 程度固溶している (Fe, Mn) O 固溶体と考えられるが、これらの介在物は状態図よりみれば鋼の融点よりも低い融点を持っていることが判る。したがって溶鋼が凝固を始めてもなお介在物は液状であるので Fig. 1 の 1, 2 のような球状の介在物が生成するものと考えられる。一方 Ingot No. 3 および 4, 5 の鋼塊中に生成する介在物は、それぞれ大凡MnO を 70%~80% および 85%~95% 程度固溶している (Fe, Mn) O 固溶体だと考えられる。これらの介在物は状態図よりみると鋼の融点よりも高い融点を有しているので、固体の状態 (Fig. 1 の 3, 4, 5) で折出したものと考えられる。また Fig. 1 に鋼中の Mn 含有量と (Fe, Mn) O 固溶体中に占める MnO の割合との関係を示す。実線は GERO and CHIPMAN⁴⁾ の平衡実験結果であり、○印は SLOMAN and EVANS⁵⁾ の Fe-Mn-O 系介在物のアルコールヨード法による結果である。●印が本実験結果で、この図より鋼中の Mn 量が増すにつれて、(Fe, Mn) O 固溶体中の MnO の割合が増して行くことが良く判る。

V. 結 言

以上の結果より次のことが判つた。

- 1) Mn 脱酸による脱酸生成物は (Fe, Mn) O 固溶体で鋼中の Mn 量が多くなるにしたがい介在物中に占める MnO の割合が増大する。
- 2) (Fe, Mn) O 固溶体の形状は MnO 少ない場合には Wüstite に似て淡灰色で球状であるが、MnO が多くなると介在物の融点が高くなって、角型や樹枝状に析出し、これらの介在物は外側は灰色だが内側は透明で内部反射により青緑色を呈する。
- 3) 鍛造後の介在物の形状をみると、MnO の少ない場合にはやや変形しているが、一般に (Fe, Mn) O 固溶体は変形し難いと云える。

文 献

- 1) H. B. BELL: Iron & Steel, (1954), p. 493~499.
- 2) 成田貴一: 日本金属学会会報, 1. (1962) 2, p. 121~128.
- 3) W. R. MADDOCKS; J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 24 (1935), p. 51.
- 4) J. B GERO and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst.Min.,Met. & Pet. Eng., 188(1950), p. 341.
- 5) H. A. SLOMAN and E. I. EVANS; J. Iron. & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951), p. 145.

543,063=620,192,45=669,14
(49) 超音波ジャックハンマーによつて

抽出した非金属介在物の化学分析
(鋼中非金属介在物の研究-I)

八幡製鉄所技術研究所

工博 瀬川 清・二村英治・島田春夫

○大羽信夫・横大路照男

Chemical Analysis of Nonmetallic Inclusions Extracted with an Ultrasonic Jack Hammer.

(Studies on nonmetallic inclusions in steel-II)

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Eiji FUTAMURA,

Haruo SHIMADA, Nobuo ŌBA

and Teruo YOKOJI.

I. 結 言

鋼材の品質向上に当つては、引張りないし衝撃試片の破断面や砂疵などに存在する特殊な微小部分の解析が重要な意義をもっている。従来はこれらの解析をもつばら顕微鏡観察に依存していたが、最近これら微小部分の組成の解明が可能になりつつある。これらの解明方法には現在主として R. Castaing によつて考案されたエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザーによる方法と、W. Koch などによつて開発された微小試料の化学分析方法¹⁾²⁾がある。W. Koch などは微小部分に存在する介在物を顕微鏡で観察しながら、機械的ないし化学的に抽出してその化学組成を調査する方法を確立している。当所においても今回、局所に存在する介在物を機械的に抽出できる超音波ジャックハンマーが設置されたので、この装置で疵部に存在する介在物を抽出してその化学組成を調査することを試みた。なお砂疵などに存在する介在物を抽出した場合その量はたかだか 100 μg 程度なので試料として約 1 mg 以上を必要とする従来の吸光光度法による非金属介在物各成分の分析法³⁾はそのままでは適用できない。すなわち試料の量が従来の約 1/10 程度になるので分析感度を約 10 倍程度高める必要がある。したがって発色液の液量を 10 ml にしさらに 2, 3 の成分については新しい吸光光度法をとり入れ、試料の溶解操作などにも若干工夫をこらして、微量分析法を検討した。なお定量操作の詳細はほかの機会にゆづることにして微小試料分析法の概略、砂疵に存在する介在物の超音波ジャックハンマーによる抽出およびその分析の実例を報告する。

II. 実験経過ならびに結果

1. 微小試料の分析法の検討

(イ) 試 料

酸化物系介在物の組成に類似した試料を選んで分析法を検討した。試料の種類ならびに化学組成を Table 1 に示す。

(ロ) 実験方法ならびに結果

Table 1 の試料を重量既知の白、金製秤量皿 (Fig. 1) に秤取し、これを Na₂CO₃ および KHSO₄ で融解し、抽出溶液を 25 ml メスフラスコに移し、稀釈して母液としこれより適宜 10 ml メスフラスコに分取して各成分を定量した。なお空試験液も同様の操作で別に調製した。これらの定量に使用した微量分析装置を、