

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 MADDOCKS<sup>3)</sup> 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) で析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 CHIPMAN<sup>4)</sup> の平衡実験結果であり、○印は SLOMAN and EVANS<sup>5)</sup> 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 OBA

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<sup>1)2)</sup>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<sup>3)</sup>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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および KHSO<sub>4</sub> 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、

Table 1. Chemical composition of samples.

Samples	(%) SiO <sub>2</sub>	(%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%) Fe	(%) MnO	(%) Cr
Mica	45.77	30.10	3.2	—	—
Mangano-silicate	44.42	—	—	41.44	—
Chromite brick	6.97	26.25	21.52	1.86	20.60
Scum	11.98	6.15	36.33	40.75	—

Table 2. Methods of the determination of micro-constituents by colorimetry.

Constituents	Reagents	Wave length (m $\mu$ )	Determinable range ( $\mu$ g)
Si	(Molybdenum-blue method)	815	0.5~1.2
Al	Chromazurol	550	0.3~8.0
Fe	Nitroso-R salt	725	0.5~13
Mn	Formaldehyde	450	1~20
Cr	Diphenylcarbazid	540	0.2~7

Table 3. Results determined by microanalysis.

Samples	Amounts taken ( $\mu$ g)	(%) SiO <sub>2</sub>	(%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%) Fe	(%) MnO	(%) Cr
Mica	116	46.2	30.6	4.3	—	—
Mangano-silicate	87	42.2	—	—	42.2	—
Chromite brick	122	6.95	21.0	20.5	—	20.7
Scum	106	16.5	7.6	37.8	35.4	—

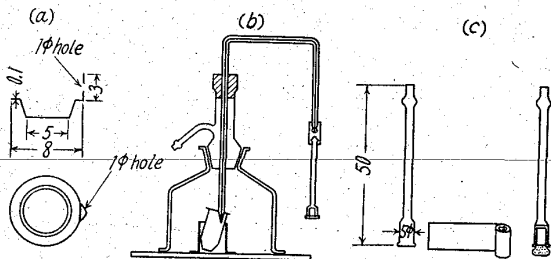
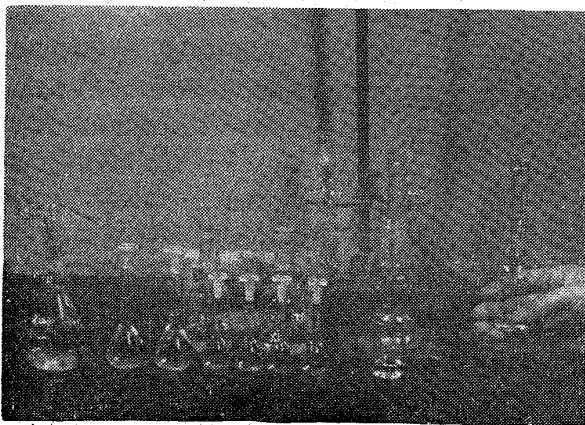
a) Micro dish; pt 0.20 g, b) Microfilter, c) Paper filter  
Fig. 1. Microapparatus for microanalysis

Photo. 1. Apparatus for microanalysis.

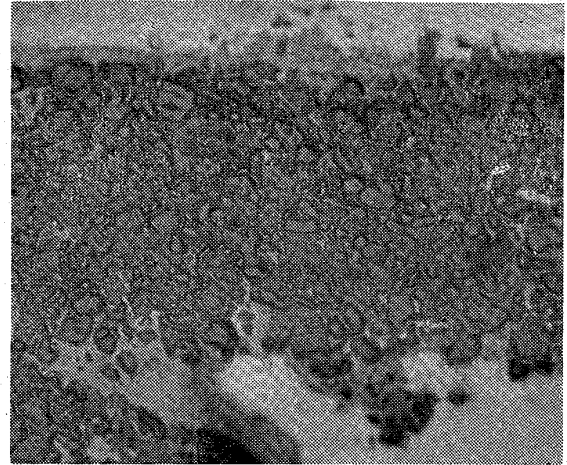
Chemical composition of sand marks determined by microanalysis: SiO<sub>2</sub>; 16.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 55.6%, FeO; 13.3%, MnO; 18.9%Photo. 2. Nonmetallic inclusions in sand marks.  $\times 500(4/5)$ 

Fig. 1, Photo. 1 に示す。また各成分の定量法、定量範囲および試料の分析結果を Table 2, Table 3 に示す。なお秤量にはザルツェリウス製の微量天秤を使用し、吸光度測定には日立分光光度計 EPU 2A 型を使用した。

Table 1 と Table 3 から約 100  $\mu$ g 程度の採取量で Si, Al, Fe, Mn, Cr が比較的良好な精度で定量できることがわかった。したがってこの微量分析法を利用して砂疵などに存在する介在物の定量を試みた。

2. 超音波ジャックハンマーによる介在物の抽出および分析

巨大な砂疵のある試料 (Photo. 2) を選び、超音波ジャックハンマーに附いている顕微鏡下に位置させ、介在物に焦点を合せ、つぎにマニピュレーターを操作して油砥石で十分先端を尖鋭に研磨した針を近づけ超音波発振部により縦方向に振動を与えながら介在物の抽出をおこなった。つぎにマニピュレーターを操作しながらワセリンをつけた木綿針 (先端を電解研磨により尖鋭にしてある) に介在物の小片を附着させ予め重量を測定してある白金皿 (Fig. 1) に移し、クロロホルム 2~3 滴を加えてかきまぜながら介在物の小片を洗い落した。クロロホルムが気化してから容量 10 ml の小型白金ルツボの底に置きルツボと共に、加熱してワセリンを燃焼揮散させてから冷却し微量天秤で秤量した。その結果は 72  $\mu$ g であつた。つぎにこの試料を前述の分析操作で微量分析し各成分を定量した。その結果は SiO<sub>2</sub>; 16.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 55.6%, FeO; 13.3%, MnO; 18.9% であつた。したがって Photo. 2 に示す砂疵は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主成分で他にシリケートなどが存在していることが推定される。恐らく、砂疵内部の角状のものは  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でその周囲の層状のものはマンガンシリケートであろう。

### III. 考 察

以上のように 100  $\mu$ g 前後の微小試料に存在する Fe, Al, Si, Mn, Cr などが比較的良好な精度で定量できることがわかった。しかし超音波ジャックハンマーで抽出した介在物の定量には若干問題がある。すなわち抽出

した介在物を白金皿に移す適当な操作法<sup>2)</sup>が簡単に実施できなかつたので今回はワセリンを利用して白金皿に移した。しかしこのため、介在物を秤量する前に高温に加熱してワセリンを除去する必要があるので、同時に MnS などの硫化物系介在物は分解することが予想される。したがって今回のようにアルミナやシリケートを主成分とする場合には、比較的有効であるが、MnS などの硫化物系介在物を主体とする場合には実用できない。

今後なお有効な操作法を検討する予定である。また今回は特に定量方法に重点を置いたが、今後はエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザーによる分析法や内山氏<sup>4)</sup>などの電子解析による同定も取り入れ抽出した介在物を調査研究する予定である。

IV. 結 言

(1) 100 μg 前後の微小試料に存在する Fe, Cr, Mn, Al, Si などの定量方法を検討した。その結果、試料の秤量および融解を重量 200 mg 前後の白金皿でおこない、各成分の定量はいずれも発色液量を 10 ml とした吸光度法を用いることにより比較的良好な精度で定量できるようになった。

(2) 砂疵などに存在する介在物を超音波ジャックハンマーで抽出した後、この微量分析法で定量分析した。その結果この砂疵が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主体であることを確かめた。

V. 文 献

- 1) KOCH, W., MALISSA, H.: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956) 1, S 12/24.
- 2) KOCK, W., MALISSA, H.: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 12, S 785/794.
- 3) 池上, 神森: 分析化学 7 (1958), p. 636/640.
- 4) 内山, 野村: 鉄と鋼 47 (1961), 3 p. 519/521.

620,187:620,192,45:669,14  
(50) 粉碎非金属介在物の電子回折

日新製鋼大阪地区研究所 62230.  
入谷喜雄・前田太郎・衣笠雅普  
Electron-Diffraction of Powdered Non-metallic Inclusions. 1299~1301  
Yoshio IRITANI, Tahro MAEDA and Masayuki KINUGASA

I. 結 言

非金属介在物の電子回折法による同定についてはエキストラクションレプリカ法により抽出して行なう方法<sup>1)</sup>、反射電子回折による方法<sup>2)</sup>などが報告されている。しかし、鋼塊中の砂キズのごとき巨大な介在物の中には単純な方法で機械的に抽出できるものがあり、抽出量が少量でX線回折の困難な場合でも原理的に電子線回折は可能である。このような場合の微量の粉碎介在物に対する制限視野電子回折を試みたところ、粉末個体中には 100 kV で加速せられた電子を十分に透過せしめ得る部分があり、回折図形が得られた。以下若干の例について本法の問題点を検討する。

II. 試 験 方 法

油砥石で先端を鋭くとがらせたドリルの刃先を用いて非金属介在物物質を機械的に抽出し、めのう乳鉢で 300 メツシユ以下に粉碎した。次に電顕用シートメツシユ上に張つた真空蒸着カーボンで補強したコロジオン膜上に懸濁法を用いて粉体試料を固定した。懸濁剤として蒸溜水を用いた。制限視野電子回折には日本電子 JEM 5型電子顕微鏡を使用し、電子加速電圧はすべて 100 kV とした。電顕定数  $L\lambda (=dr)$  の決定には Au の蒸着薄膜を標準試料として用いた。回折図形の解析には電子回折の場合の簡略化せられたブラグの式  $dr=L\lambda$  を用い、得られた面間隔 ( $d$ ) の系列を既知の X 線回折データ<sup>3)4)</sup>と比較して物質を同定した。

III. 試 験 結 果

1. 鋼塊中の砂キズ (Sample 1)

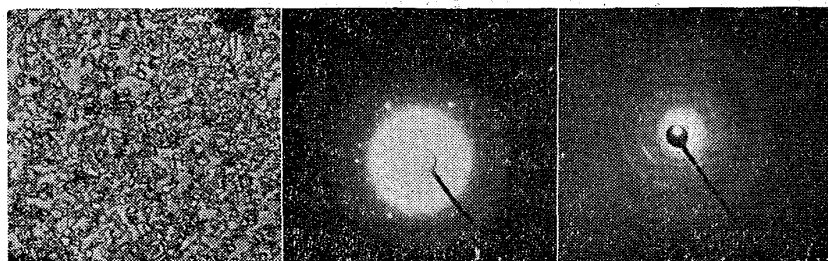
本例は Photo. 1 に示すとき中炭素キルド鋼塊中の鉄マンガンアルミナケイ酸塩系砂キズで、化学組成は 3.47% FeO, 16.38% MnO, 37.21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42.80% SiO<sub>2</sub>, X 線回折ではアルファ-コランダムのみが多量に認められ、また X 線マイクロアナライザーによつて結晶相に Al, マトリックスに Mn と Si が検出せられた。制限視野電子回折試験の結果、電子線を透過した多数の部位からヘルシナイト、またはスピネル (Photo. 1-Pattern I), 他の 1 部位からムライトに近い回折図形を得た。その解析結果を Table 1 に示す。他に若干不明の回折図形が得られる。X 線回折で顕著に検出されたアルファ-コランダムは電子回折では認められなかつた。本法による電子回折では粉碎試料中の電子線を透過せしめ得る部分のみから回折図形を得たので、選択的に主としてヘルシナイト、またはスピネルの部分からのみ回折線が得られたとも考えられる。

Pattern I の面間隔の系列はヘルシナイトに類似しているが、一致しているとはいえない。しかし、その回折図形から試料は六方晶系、または立方晶系に属するものと考えられ、それを前提としてヘルシナイト、またはスピネルと推定した。Pattern II の面間隔の系列はムライトの X 線回折データの 1 部の面間隔に比較的近い。

2. 鋼塊スカム (Sample 2)

前項に述べた砂キズと全く同様な光学顕微鏡の形態を有するキルド鋼の鋼塊スカムの制限視野電子回折結果を Table 2 に示す。その回折図形は Photo. 1-Pattern I と同様で、納体試料の多数の部位から同じ図形が得られた。結晶相はやはりヘルシナイト、またはスピネルと考えられる。

3. 湯道鋼屑中の非金属析出物 (Sample 3)



Unetched, x200(2/3) Pattern I Pattern II  
Photo. 1. Iron-manganese aluminosilicate sand marks, sample 1.