

り、得られた度数を累積度数として Fig. 4 の確率紙にプロットする。JIS の混粒というのは、この判定図の上でどのように、示されるかを見るために、一例として粒度番号 6 に 3 番が面積比にて 20% 混入した場合および粒度番号 3 に 6 番が 20% 混入した場合を Fig. 4 の図中に示した。すなわち、これによれば JIS の混粒は、直線より著しくはなれ、著しい混粒度の場合であることがわかる。

IV. 結 言

学振粒度標準図の截片長の度数分布は正規分布として取扱いうることを明らかにし、その結果を用いて確率紙による粒度判定図を作成して粒度判定の例を示した。この判定図によれば、顕微鏡写真を必要とせず顕微鏡の全視野についての粒度判定ができる。きわめて小さい混粒度の場合も明白となり、また JIS 法では判定できない混在型混粒についても、混粒の最大頻度を有する粒と混入した粒の該当する粒度番号および混入の割合を知ることができる。

620.192, 45, 669.14

(120) 鋼中酸化物の形状と組成について

P. (26~54)

(鋼中非金属介在物の研究—I)

八幡製鉄所技術研究所 No. 62120

工博 瀬川 清・島田 春夫

神田 光雄・横大路照男

Form and Composition of Oxide Inclusions in Carbon Steel.

(Study of nonmetallic inclusions in steels—I)

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Haruo SHIMADA, Mitsuo KANDA and Teruo YOKOJII.

I. 緒 言

これまで鋼中に存在する酸化物は、もっぱら顕微鏡観察によつて分類され、たとえばその形状により、A系、B系などと略記号で呼称されているが、そのA系、B系の化学組成の詳細については明らかにされていない。しかし、ここ 10 年前ごろから各種の報文¹⁾²⁾³⁾にみられるように、鋼中に存在する酸化物をそのままの形で、電子線解析したり、あるいは抽出したものの化学組成、結晶構造を調査して、酸化物の形状と組成との関連性が明らかにされつつある。当所でも、これまで酸化物の分析法⁴⁾についてはかなり検討されているが、この方面に関してはあまり触れていなかった。したがって、今回は先ず 250 kg 電気炉で試験溶解した鋼 2 種および実用鋼として

セミキルド鋼をえらび、その中に存在する酸化物の形状と組成との関連性を明らかにすることにした。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

実験に供した試料の種類および化学組成を Table 1 に示す。なお Table 1 の試料 A, B は試験溶解した鋼であり、試料 C は実用鋼である。

2. 実験方法ならびに結果

Table 1 の各試料から、適当な大きさの試片 (試料 A, B は 13mm φ × 30mm, 試料 C は 15mm φ × 70mm を切りとり、つぎの条件で電解抽出をおこない、残渣を採取し、2% Na-citrate (窒素を通したもので 2 回、メチルアルコールで 2 回洗浄後、ピペットで上澄液をほとんど除去し、すばやく空気乾燥した。しかる後、60°C で 2 時間真空乾燥し、直ちに磁性ボートにうつし、つぎの塩素化条件で塩素化処理をおこなった。塩素化処理後の残渣には、塩素化で分解した Fe₃C の C が無定形炭素となつて酸化物の数十倍乃至 100 倍の量近く、混在しているのでこのままではその形状を調査できなかつた。したがって定量用のものは、そのまま化学分析に供したが、その形状ならびに結晶構造を調査するものはあらかじめ 500°C 乃至 800°C に加熱して無定形炭素を燃焼させ、酸化物だけを採取することにした。

電解条件

使用装置 Koch-Sundermann 式縦型電解槽

電 解 液 陽極室 5% Na-citrate + 1.2% KBr + 0.6% KI.

陰極室 5% Na-citrate + 1.2% KBr + 0.6% KI + (1+1) HCl.

(ただし、(1+1) HCl の添加量は試料 A, B には 30 ml, 試料 C には 50 ml とした。)

電解時間 20 h

電流密度 10 mA/cm²

通気ガス 窒素

塩素化処理条件

塩化温度および時間 A, C: 100°C × 3 h

B: 200°C × 3 h

昇華温度および時間 800°C × 2 h

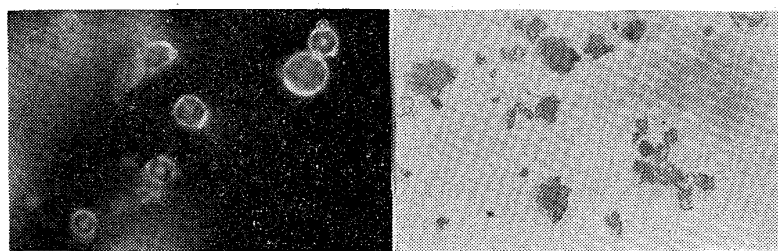
以上の操作によつて抽出採取した酸化物の結晶構造を調べるために、粉末写真法で X 線解析した。その結果、試料 A, C のものは結晶性が悪く明瞭な回折線は認められなかつたが、試料 B のものは α-アルミナの回折線が明瞭に認められた。つぎに抽出採取した酸化物の形状を調べるために顕微鏡観察をおこなった。その結果を Photo. 1, Photo. 2-b に示す。なお試料 C のものは形状が大きいため、塩素化前でもセメントイトと見分ける

Table 1. Chemical analysis of samples.

Marks	Deoxidizers	Classification of samples	Chemical composition %						
			C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	O (V. F)
A	Si	Steel ingot	0.12	0.318	0.09	0.005	0.020	—	0.035
B	Al, Mn	Steel ingot	0.14	0.028	0.93	0.001	0.020	0.026	0.022
C	Si	Hot plate	0.15	0.10	0.71	0.013	0.021	—	0.034

Table 2. Chemical analysis of oxide inclusions.

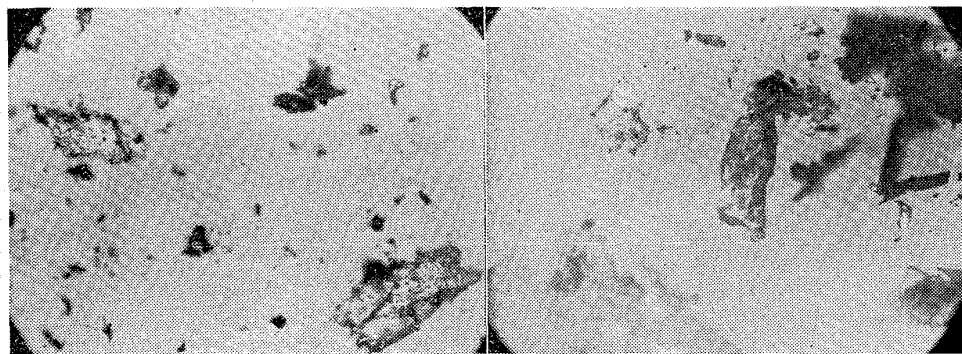
Marks	Deoxidizers	Component of residues extracted, % in steel				Total oxygen %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	
A	Si	0.0533	0.0130	0.0035	0.0026	0.036
B	Al, Mn	0.0063	0.0294	0.0027	0.0000	0.018
C	Si	0.0341	0.0075	0.0054	0.0340	0.031



Aluminum-silicate-glass
(Mark A) × 1000 (1/2)
Analysis; 73.6% SiO₂, 18.0% Al₂O₃,
4.8% FeO, 3.6% MnO

α-Alumina
(Mark B) × 200 (1/2)
Analysis; 16.4% SiO₂, 76.6% Al₂O₃,
7.0% FeO

Photo. 1. Oxide inclusions extracted from carbon steel ingots.



(a) Before chlorination × 200 (1/2) (b) After chlorination × 200 (1/2)
(Mangan-silicate, Analysis; 42.0% SiO₂, 9.3% Al₂O₃, 6.7% FeO, 42.0% MnO)

Photo. 2. Oxide inclusions extracted from semikilled steel plate (Mark C).

ことができた。その写真を Photo. 2-a に示す。また抽出残渣の化学分析結果を Table 2 に示す。

Table 2 の結果から試料 A のものはアルミシリケートで、試料 B のものはアルミナであることがわかる。また Photo. 1 より明らかなように試料 A より抽出された酸化物の形状は、大きさこそ異なるがその他の点では全く同一なので、すべて同一種類の酸化物とみなされる。また試料 B より抽出された酸化物の主体は綿状をなしていた。したがって、Photo. 1, Table 2 より明らかなように、試料 A より抽出した鑄造状態の酸化物は、球状のガラス状で、アルミシリケートガラスであることが、また試料 B より抽出した鑄造状態の酸化物は綿状で α-アルミナであることがわかる。また試料 C より抽出された酸化物については、Photo. 2-a, 2-b より明らかなように、その形状が非常に類似していることがわかる。すなわち電解抽出されてきた扁平な光沢のあるセミの羽に類似した酸化物が塩素処理後も変化しないで全く同一の形状を保持していることがわかる。またその形状が偏

平なのは、圧延によつて酸化物が伸びたものと思われる。なお Table 2 より明らかなように、この酸化物はマンガンを多く含むシリケートであることがわかる。

III. 考 察

酸化物の形状と組成との関連性を調べる場合、普通炭素鋼では、塩素処理後に無定形炭素が極めて多いので 500°C 乃至 800°C に加熱して無定形炭素を燃焼させ酸化物だけを残すことが必要である。しかしこの際燃焼温度がかなり高いのである種の酸化物(FeO等)は形状の変化はないが光沢の変化することが予想される。しかがつてトラブロムエタンを

利用する重液分離法で無定形炭素と酸化物を分離する方法も検討したが、この方法ではほとんど分離できなかった。しかし酸化物の抽出方法自体はかなり完成されているのでこれらの点に留意すれば、特殊な場合を除き比較的容易に研究を進めることができるとと思われる。

IV. 結 言

250 kg 電気炉で試験溶解した鋼 2 種および実用鋼としてセミキルド鋼をえらび、その中に存在する酸化物の形状と

組成との関連性を調査した結果はつぎの通り。

1. 250 kg 電気炉で試験溶解した鑄造状態の鋼に存在する酸化物の形状はつぎの通りであつた。

(1) アルミシリケートガラスは、大小様々の球状をなしており、2μ 程度の小さいものもあつた。

(2) α-アルミナに綿状で X 線解析の結果から結晶性の良好なことがわかつた。

2. 実用鋼(熱延板)のセミキルド鋼に存在したマンガンも多く含むシリケートは扁平で大きさは 100~150μ で電解抽出残渣中でもセメントイトとはつきり見分けることができた。

文 献

- 1) P. KLINGER, W. KOCH: Beiträge zur metallkundlichen Analyse, 1949.
- 2) 下川, 藤井: 鉄と鋼, 45(1959) 9, p. 1047.
- 3) 高尾, 成田: 鉄と鋼, 47(1961) 7, p. 907~918.
- 4) 神森, 二村: 鉄と鋼, 45(1959) 9, p. 1072~1074.