

Remarks

- 11: first top pouring ingot
- 12: No. 1 bottom pouring group (5 ingot mean)
- 13: No. 2 " ( " )
- 14: No. 3 " ( " )
- 15: last top pouring ingot
- Suffix 1, 2, 3, 4, 5 means Bottom→Top.

Fig. 2. Result of the test for bottom pouring practice.

これらを全部完全に実施したものと、a) b) c) のいずれかを実施しないものとを組合わせて試験した。

試験結果は次の通り。(Fig. 2 に示す)

- 1) 完全にモルタルなしがもつとも成績がよい。
- 2) 注入管とキング煉瓦の継目から浸入するモルタルがもつとも問題。次いで煉瓦間の空目地によるものに疵が多い。
- 3) 取鍋にモルタルを多量使用したものはほとんど注入初期に混入する。
- 4) 一般に注入初期に発生多く末期程少ない。
- 5) 下注では bot.→mid. が多い傾向がある。

V. 下注作業における 2, 3 の改善

疵原因調査試験と併行して、7回のフリーディスカッションにより多くの改善がなられたが、以下主として下注の煉瓦張りに関しての作業改善の2, 3の例を示す。いずれもフリーディスカッションを通じて各工場共通に標準化した。

- ① 湯道煉瓦張り 定盤溝と湯道煉瓦の間隙には砂を入れ珪石モルタルを最上部に使用していたが、硬化焼結速度が大である粘土質キャストブルを2/3高さ使用。この結果煉瓦損傷は歴然と差があり、湯洩れ事故は皆無となり、介在物対策としても有効であることを確認した。
- ② 煉瓦目地 従来ダボにより空目地で嵌合していたが接着剤を使用して一体化した。フリーディスカッションの席上提案があり実施し好結果を得た。
- ③ 注入管およびキング煉瓦接合部 注入管下使用の分と共用であつて煉瓦接合部近くにモルタルを使用していたが、注入管最下段煉瓦の新設およびキング煉瓦との接合部にアスベストヤーンを巻いて接着剤を塗布することに切替えた。
- ④ 注入管下モルタル 注入管セットと事故防止のため使用量、方法について規定はなかつたが、注入管煉瓦より100mm以上離し、かつ高さ20mm程度使用を基準とした。(モルタル量は1/3程度に減少した)
- ⑤ 煉瓦の材質 使用煉瓦の材質について従来のシ

ヤモットにかえて高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質を下注用の煉瓦のすべてに使用し、表面疵におよぼす影響を調査。両者に差がない結果を得て、この種の鋼では従来通りのシャモット質で充分であることが明らかとなつた。

(いずれも会場にて詳細を掲示)

VI. 結 言

(1) ブルームに発生した表面疵について調査し、大部分は造塊耐火物起源の介在物によるものであることを確認して、主として作業改善により 1/3~1/4 に減少し得た。

(2) 疵の原因別試験を行ない、それぞれの個所の影響度を明らかにした。

(3) 主として下注煉瓦張り作業の改善の具体的な例を明らかにした。

(4) 各工場の作業者による7回のフリーディスカッションが大きな推進力となり、問題解決の有力かつ効果的な方法として確認され、その後も引続いてこの方式で推進している。またこのフリーディスカッションにより、各工場間の交流が盛んとなり、かつ全工場を通じての共通の標準化がスムーズに実施され徹底した。

669.15' 775-194:620.192.95:  
669.26:669.292/.296:669.74:669.71

(107) Fe-S系に対する Mn, Al, Ti, Zr, V, Cb, Cr の影響

(鋼中硫化介在物に関する研究-I)

住友金属工業中央技術研究所 63297

工博 田上 豊助○池田 隆果

Effects of Mn, Al, Ti, Zr, V, Cb and Cr on Fe-S System. 1459~1461

(Study on sulphide inclusions in steel-I)

Dr. Toyosuke TANOUÉ and Takami IKEDA.

I. 緒 言

本報告は多成分系の各種の鋼に生成する硫化介在物の研究の第1歩として、Fe-S系(S 0.3%以下)とそれに Mn, Al, Ti, Zr, V, Cb, Crの各元素を単独に加えた系について、生成硫化物の組成、結晶形、光学的異方性、色、形状、析出状態、化学的性質および高温変形能を調べたものである。

II. 実験方法

高周波炉で大気溶解により試料を作成した。電解鉄を溶解後、硫化鉄を添加して S を 0.030, 0.10 および 0.25%の目標とし、Si で脱酸した後各種の硫化物生成元素を添加した。その添加量は S 濃度に比例して高くしている。これを金型に鑄込み 30kg の鋼塊とし、各種の試験片を切出した。また化学成分および酸化介在物(酸溶解法)の分析を行なつた。

As cast の試料について顕微鏡観察を行ない、色調、析出状況および光学的異方性を調べ、腐食試験により化学的性質を調べた。腐食条件は (1) 10% クロム酸溶液×5mn, (2) 過マンガン酸アルカリ×2mn, (3) 5%塩酸アルコール×5mn, (4) 沸騰ピクリン酸ソーダ×5mn (5) 20%弗酸×10mn である。

Table 1. Experimental results.

Sample No.	Added element	Metal analysis (wt %)								Added element/s (mole ratio)	Residue analysis (wt %)			Sulphur recovery (%)	Added element/s (mole ratio)	X-ray diffraction patterns		Electron-beam diffraction patterns	
		C	Si	Mn	P	S	O	N	Added element		Fe	S	C			Sulphide	Others	Sulphide	Others
235		0.03	0.30	0.01	0.004	0.037	0.0165	0.0055											
237		0.03	0.32	0.01	0.004	0.080	0.0172	0.0057											
238.		0.03	0.30	0.01	0.004	0.290	0.0186	0.0058											
202	Mn	0.03	0.28	0.56	0.002	0.030	0.0250	0.0058		10.9	3.76	Mn 39.11	20.43	0.32	73.5	1.11	α-MnS		
203		0.03	0.33	1.54	0.002	0.091	0.0429	0.0056		9.9	1.44	Mn 55.06	30.78	1.48	91.0	1.04	α-MnS		
205		0.03	0.34	4.66	0.003	0.254	0.0094	0.0034		10.7	0.72	Mn 64.57	34.14	0.95	78.8	1.10	α-MnS		
206	Al	0.03	0.31	0.02	0.003	0.033	0.0090	0.0034	Al 0.049	1.8	26.00	Al 9.29	26.23	2.71	66.1		FeS		Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
208		0.04	0.27	0.03	0.003	0.105	0.0097	0.0042	Al 0.081	0.9	49.76	Al 10.10	32.07	2.63	91.4		FeS		Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
209		0.03	0.28	0.01	0.002	0.250	0.0089	0.0034	Al 0.280	1.3	47.82	Al 6.58	28.70	1.27	73.4		FeS		Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
448	Al	0.01	0.21	0.02	0.004	0.027	0.0068	0.0059	Al 0.350	15.4	44.00	Al 14.15	7.94	10.18	35.3				
453		0.02	0.21	0.03	0.004	0.074	0.0083	0.0061	Al 1.090	17.5	8.67	Al 24.73	12.04	9.10	23.3				
456		0.03	0.28	0.03	0.004	0.182	0.0439	0.0056	Al 3.510	22.8	17.84	Al 19.20	18.22	3.64	49.0				
210	Ti	0.03	0.30	0.02	0.004	0.028	0.0059	0.0050	Ti 0.200	4.8	2.65	Ti 71.24	22.00	3.45	79.5	2.17	TiS		TiS
211		0.03	0.29	0.01	0.004	0.102	0.0068	0.0056	Ti 0.780	5.1	1.05	Ti 66.24	30.43	2.84	52.2	1.46	TiS		TiS
212		0.03	0.36	0.03	0.003	0.264	0.0059	0.0066	Ti 2.400	6.1	0.93	Ti 64.36	37.36	1.20	87.7	1.15	TiS		TiS
213	Zr	0.03	0.39	0.01	0.003	0.040	0.0087	0.0082	Zr 0.240	2.1	0.51	Zr 57.78	14.10	3.80	75.4	1.44	Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		ZrN
234		0.04	0.28	0.01	0.004	0.081	0.0141	0.0074	Zr 2.480	4.2	36.28	Zr 44.62	3.71	0.36	70.3				
234		0.02	0.20	0.02	0.004	0.228	0.0236	0.0046	Zr 2.480	3.8		Zr 44.62	3.71	0.36	70.3				
403	Zr	0.01	0.21	0.01	0.003	0.027	0.0187	0.0048	Zr 0.090	1.3	14.62	Zr 42.67	14.35	4.14	82.4	1.04	Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		ZrO <sub>2</sub>
469		0.02	0.29	0.01	0.003	0.079	0.0079	0.0045	Zr 0.190	0.85	10.10	Zr 45.95	25.98	1.83	88.1	0.62	Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
407		0.05	0.20	tr	0.002	0.242	0.0212	0.0046	Zr 0.690	1.0	2.54	Zr 38.10	27.71	0.93	83.5	0.74	Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
214	V	0.03	0.25	0.01	0.003	0.028	0.0070	0.0048	V 0.320	7.2	5.09	V 33.24	16.66	3.16	79.1	1.26	V S		V S
217		0.03	0.31	0.01	0.003	0.101	0.0162	0.0050	V 1.000	6.2	6.32	V 43.84	23.35	2.35	86.6	0.93	V S		V S
218		0.03	0.34	0.02	0.006	0.265	0.0049	0.0058	V 3.210	7.6	1.35	V 55.77	33.17	1.75	89.0	1.06	V S		V S
229	Cb	0.03	0.29	0.03	0.004	0.040	0.0254	0.0045	Cb 0.490	4.3	3.37	Cb 47.19	15.46	2.48	52.9				CbC
230		0.03	0.25	0.04	0.004	0.090	0.0240	0.0080	Cb 1.570	6.1		Cb 57.00	29.80	3.04	64				
232		0.03	0.19	0.06	0.004	0.216	0.0121	0.0093	Cb 4.710	7.6	51.00	Cb 39.99	3.04	0.64	126.4				
404	Cb	0.01	0.27	0.01	0.003	0.026	0.0384	0.0041	Cb 0.100	1.3	4.61	Cb 33.70	10.29	2.87	81.1		FeS		CbC
406		0.04	0.27	0.01	0.004	0.084	0.0091	0.0050	Cb 0.290	1.2	7.81	Cb 45.39	21.54	1.42	87.4		FeS		CbC
408		0.08	0.28	0.02	0.005	0.299	0.0189	0.0057	Cb 0.850	1.0	12.81	Cb 48.42	30.67	5.68	87.9	0.54			FeS
264	Cr	0.02	0.16	tr	0.002	0.032	0.0235	0.0072	Cr 3.210	61.8	5.80	Cr 25.66	18.54	3.47	47.7	0.86	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		CrN
240		0.03	0.24	0.01	tr	0.096	0.0091	0.0094	Cr 9.980	63.9	2.22	Cr 38.15	25.72	3.59	57.5	0.92	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
241		0.03	0.31	0.01	tr	0.200	0.0920	0.0173	Cr 30.150	92.5	1.91	Cr 48.86	25.63	2.10	61.5	1.18	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

硫化物は sundermann 型電解槽で電解抽出した。抽出液は 5% ケエン酸ソーダ, 1.2% 臭化カリ, 0.6% 沃化カリ, 1% 硫酸ヒドラジン溶液で, Cr 10% 以上の試料の時のみ 15% ケエン酸ソーダ, 1% チオシアン酸カリ, 3% 塩化カリ, 1% 硫酸ヒドラジン溶液を用いた。電流密度は 3.5 mA/cm<sup>2</sup> である。抽出した残渣について, 色調の観察, 化学分析, X線回折 (Fe-S 系および Al 添加材のみ Co target, 他は Cr target を使用), 電子顕微鏡による観察および電子線回折 (標準に Al を使用) を行なった。

1050~1200°C で加工比 100 に鍛造した試料について, 高温における硫化物の変形能を調べた。

### III. 実験結果

試料の化学成分, 電解抽出残渣の化学成分, X線および電子線回折結果を総括して Table 1 に示す。

#### (1) As cast 試料の顕微鏡観察結果

S の最も高い試料の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。これらの試料では硫化物の識別は比較的容易であった。Fe-S 系では灰色で球状ないし膜状に粒界に析出し, Mn 添加材では半透明緑灰色で球状に析出した。Al 添加材では少量添加 (試料 209) の場合は Fe-S 系とほとんど変わらないが, 多量添加 (試料 456) の場合は灰色で球状に析出した。Ti 添加材では明黄色針状で粒界に eutectic に析出し, Zr 添加材 (試料 407) では褐色で塊状に析出し, V 添加材では灰色塊状で粒界に析出し, Cb 添加材 (試料 408) では灰色膜状で粒界に析出し, Cr 添加材では緑灰色で球状に析出した。

S 0.1% の試料でも同様の硫化物の生成を認めたが, S 0.030% の試料では大部分の試料で硫化物の識別は困難であった。

また偏光反射顕微鏡によつて S の最も高い試料の硫化物の光学的異方性を調べたが, Fe-S 系, Al 少量添加材, Ti, Zr, V, Cb, Cr 添加材の硫化物は強弱の差は

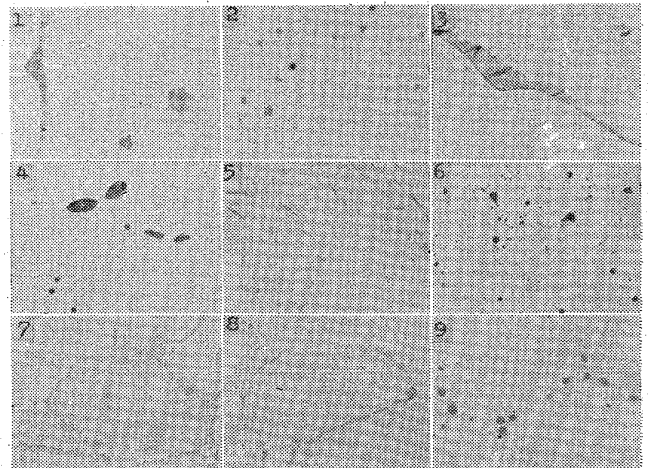


Photo. 1. Sulphide inclusions in as cast samples. ×500 (1/2)

あるが光学的異方性を示した。

#### (2) 腐食試験結果

S の最も高い試料について腐食試験を行なった。Zr, Cb 添加材は各々試料 407, 232 で実施した。Fe-S 系 Al 少量添加材, Zr 添加材の硫化物は沸騰ピクリン酸ソーダによつて腐食され, 一方 Mn 添加材の硫化物は塩酸アルコールにより, Al 多量添加材の硫化物はクロム酸溶液により腐食された。Ti, V, Cb, Cr 添加材の硫化物は弗酸によつても腐食されず, 化学的に極めて安定であった。

#### (3) 電解抽出残渣の同定

残渣の色調は Fe-S 系および Al 添加材では黒色, Mn および Cr 添加材では緑色, Ti 添加材では黄褐色, Zr 添加材では暗褐色, V および Cb 添加材では暗灰色

であり、顕微鏡観察結果とよく対応している。母材の S %が低くなるにつれて黒味を帯びてくる。

残渣の X線および電子線回折により Fe-S 系, Al 少量添加材では FeS(六方晶), Mn 添加材では  $\alpha$ -MnS(立方晶), Ti 添加材では TiS(六方晶), Zr 添加材では  $Zr_3S_4$ (立方晶) または  $ZrS_2$ (六方晶), V 添加材では VS(六方晶), Cr 添加材では  $Cr_7S_8$ (六方晶) が検出された。Al 少量添加材では電子線回折により  $Al_2S_3$  と考えられる物質が検出されたが, 多量添加材では検出されず, また S の抽出歩留りは極めて低かつた。Cb 添加材では試料 408 で硫化物と考えられる六方晶 ( $a$  3.33 Å,  $c$  6.26 Å,  $c/a$  1.88) の物質が X線 で検出された。

これらの硫化物の結晶構造は,  $Zr_3S_4$  の場合を除いて光学的異方性の観察結果とよく一致する。

残渣の化学成分分析結果から硫加元素と S のモル比を計算すると, Al および Cb 添加材の場合を除いて同定された硫化物の化学組成に比較的近い。母材の S %が低下すると, 硫化物以外の介在物のためにモル比は大きくなる。

(4) 高温加工時の硫化物の変形能

Fe-S 系, Al 少量添加材, Cb 添加材(いずれも粒界に膜状の硫化物が生成) では鍛造が不可能であったが, Mn 添加材, Al 多量添加材, Cr 添加材の硫化物はよく変形し, 一方 Ti, Zr, V 添加材の硫化物は変形しなかつた。

IV. 結 言

Fe-S 系およびこれに Mn, Al, Ti, Zr, V, Cb, Cr を添加した鋼に生成する硫化物の諸性質を調べ, その同定を行なつた。S 含有量は 0.3% 以下である。

Fe-S 系では FeS, Mn 添加材では  $\alpha$ -MnS, Ti 添加材では TiS, Zr 添加材では  $Zr_3S_4$  または  $ZrS_2$ , V 添加材では VS, Cr 添加材では  $Cr_7S_8$  の生成を確認した。Al 添加材では  $Al_2S_3$  と考えられる硫化物の生成を認めた。また Cb 添加材では硫化物と考えられる六方晶 ( $a$  3.33 Å,  $c$  6.26 Å,  $c/a$  1.88) の物質の生成を認め

669, 14, 018, 252, 2, 620, 192, 45  
546, 221

(108) 鋼中に生成する硫化物についての一実験

(快削性非金属介在物に関する研究-I)

金属材料技術研究所 1461~1463.  
○平井春彦・工博 荒木 透・谷地重男

An Experiment on Formation of Sulphide Inclusions in Steel.

(Study on free-cutting inclusions in steel-I)

Haruhiko HIRAI, Dr. Toru ARAKI and Shigeo YACHI.

I. 結 言

含硫黄系快削鋼のうち Mo 2% 以下を含む数種類の鋼を実験室的に溶製し, それらについて炭素, 硫黄, モリブデン含有量の変化による生成硫化物の挙動を顕微鏡観察および清浄度測定, X線マイクロアナライザーによる

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

No.	C	Si	Mn	S	Mo
T-1	0.13	0.38	0.62	0.286	—
T-2	0.07	0.40	0.50	0.288	0.39
T-3	0.07	0.40	0.53	0.272	1.94
T-4	0.06	0.39	0.52	0.405	0.48
T-5	0.04	0.39	0.58	0.266	1.95
T-6	0.36	0.41	0.58	0.263	0.46

介在物の固定, 並びに電解分離生成物の X線回折により同定を行ない, その挙動の一端を調べたので報告する。

II. 溶 解 試 料

電解鉄, 電解マンガン, スエーデン銦, 金属 Mo, FeS<sub>2</sub> を原料とし溶解量 500 g をタンマン炉を用いて溶製した。溶解温度 1600°C に約 45~50mn で達せしめ, 1600°C に達した後 FeS<sub>2</sub> の所定量を直ちに投入, この温度に 2mn 保持後炉よりタンマン管を取り出し, タンマン管中にて鋼を凝固させた。Table 1 に試料の化学分析値を示す。空冷した試料を中心部より縦断し, 一方を化学分析, 電解分離などの試料とし, 他方を顕微鏡試験, X線マイクロアナライザーによる同定などに供した。

III. 各種の試験並びに試験結果

(1) 検鏡試験

試料の中心部の top 部, bottom 部各 1カ所を検鏡 (×400) した。Mo 含有量を異にする試料のうち T-1 では黄灰色の硫化鉄系介在物が丸球状粒界に多数観察されたが, Mo 量の増加に従い青灰色の MnS 系介在物が丸球状に粒界および粒内に析出する組織に変る。またその大きさは T, B 部により大きさと組成に若干の差異が見られた。硫黄含有量を異にする試料では T-4 は T-2 に比べ T 部に大型の FeS 系介在物が多く存在するのが見られたが, 必ずしも網状組織は著しくない。炭素含有量を異にする試料では T-6 は T-2 に比べ, FeS 系介在物が大部分を占め粒界に並び網状を呈するのが見られた。また酸化物系介在物は C の少ない程多いこともわかる。また T-3, 5 は大体同一化学分析値を示す試料の再現性を調べたものであるが良好な再現性を示している。(図省略)

(2) 腐食法による介在物の同定

HCl-alcohol 法およびピクリン酸ソーダ法その他の方法により腐食し, FeS 系介在物と MnS 系介在物の腐食による差異を調べ従来の方法により同定した。その 1例を Photo. 1 に示す。

(3) X線マイクロアナライザーによる介在物の同定

検鏡により介在物の大体の色, 形状, 組成などを知り得たが更に介在物内の元素分布, 並びに組成の再確認のため T-4 を中心としてカメラ社製 X線マイクロアナライザーによる同定を行なつた。前項試験の結果 MnS 系と同定した個々の介在物は MnS を主体とし固溶体として Fe を含む硫化物であることを半定量に確認した。

(4) 電解分離残渣の X線回折による同定

容量 1.5 l の密閉式ガラス製電解槽を用い銅棒を陰極, 試料を陽極として, 電流密度 = 10mA/cm<sup>2</sup> にて電解分離し, 残渣の X線回折を行なつた。まず適当な電解条件を知るため T-5 を用い, 電解液には 5% クエン酸ソーダ + 1% KBr + HCl 酸性とし, pH: 4.0, 4.8, 7.0, に