

620, 192, 45, 546, 221, 669, 14
(70) 鋼中硫化物の形態と組成について

(鋼中非金属介在物に関する研究—Ⅲ)

八幡製鉄所技術研究所

工博 瀬川 清・二村英治

○島田春夫・神田光雄・横大路照男

Form and Composition of Sulfides in Carbon Steel.

(Study on nonmetallic inclusions—Ⅲ)

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Eiji FUTAMURA,
Haruo SHIMADA, Mitsuo KANDA
and Teruo YOKOJH.

I. 緒 言.

普通鋼中の硫化物はキルド鋼かりムド鋼かの相違により、その挙動が異なつてくることがよく知られている。リムド鋼では酸素と硫黄を含む介在物が存在する一方、キルド鋼では一般に酸化物と硫化物がおのおの別な相として存在している。また硫化物の形態が異なると、加工の際赤熱脆性の原因になるのでこれを防止するため鋼中の [Mn]:[S] の比率を高くして赤熱脆性を起さない I 型の硫化物を析出させるようにしている。しかしこの [Mn]:[S] の比率をどの程度に高めるかは鋼中の他の成分、とくに [Al], [Cu] などによつて左右される。今回はこの Al 含量をかなり高くして一定にしたキルド鋼中の [Mn] と [S] の比率をかえた場合に硫化物の分散状況がどのように変り、また硫化物の組成がどのように変化するかを調査した。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

実験に供した sample の化学組成を Table 1 に示す。なお、sample は 250 kg 溶解のエルー式電気炉で平炉精錬に似せて酸化精錬のみをおこない仕上期に Fe-Mn を 500 g ないし 1 kg 添加した後、同一チャージの溶鋼を大取

示す。

電解抽出条件

電解装置: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

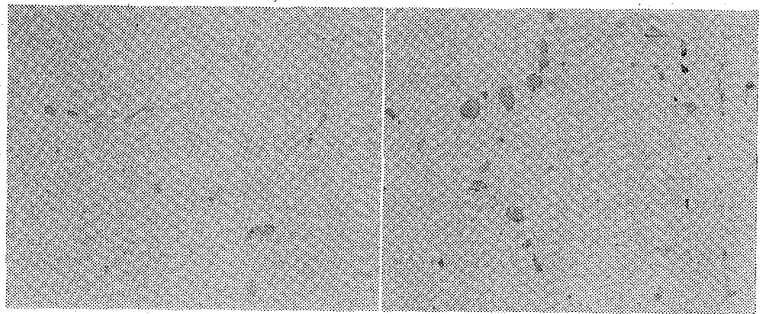
電解液: 5% Na-citrate+1.2% KBr (PH: 7)

電流密度: 8 mA/cm²

表面電位: -250 mV vs. 標準水素電極

電解時間: 20 h

Table 2 から明らかなように抽出残渣の主成分はセメントタイトである。Table 2 より sample A, B, C から抽出した残渣の中の S 量は鋼中パーセントに換算してそれぞれ 0.011, 0.033, 0.054% なので Table 1 の S 量に等しい。したがつてこれらの sample からは完全に硫化物が抽出されていることがわかる。また sample D から抽出した残渣の S 量は鋼中パーセントに換算して 0.108% となつて Table 1 の S 量より高くなつているが、これは S がかなり偏析しているためと考えられる。また抽出残渣中の Mn:S の比率は鋼中の S 含有量が増加するにつれて低下していくのが認められとくに sample C, D については抽出残渣中の Mn がすべて硫化物として存在しているにしても MnS だけでは化学量論的な公式にほど遠い。したがつてやはり (Mn, Fe)S として存在するか、それとも FeS が別に存在すると考えた方が妥当である。これらの点を確かめるために、この



Sample C (Mn/s 9.8) Sample D (Mn/s 6.7)
Photo. 1. From of sulfides in steel ingots. ×500(1/2)

Table 1. Chemical composition of samples.

| Mark | Classification | C (%) | Si (%) | Mn (%) | P (%) | S (%) | sol. Al (%) |
|------|----------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------------|
| A | Steel ingot | 0.15 | 0.36 | 0.58 | 0.005 | 0.011 | 0.077 |
| B | Steel ingot | 0.17 | 0.36 | 0.45 | — | 0.030 | 0.078 |
| C | Steel ingot | 0.17 | 0.37 | 0.52 | — | 0.053 | 0.071 |
| D | Steel ingot | 0.17 | 0.37 | 0.52 | — | 0.078 | 0.071 |

鍋に出鋼し、これに Fe-Mn, Fe-Si, Fe-S を投入して [Mn], [Si], [S] を調整後 100 kg の小取鍋に注入し、shot Al を添加し Al 量をほぼ同一にしたものである。

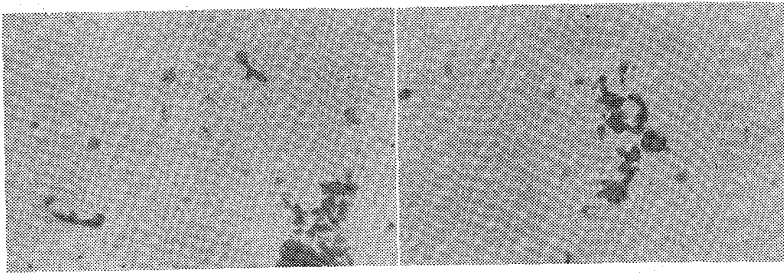
2. 実験方法ならびに結果

Table 1 の sample から適当な顕微鏡試片を採取し硫化物の形態を観察した。その結果 [Mn]:[S] の比率が 10:1 より小さくなると、すなわち sample C, D になると II 型硫化物が主体になるのが認められた。これらの写真を Photo. 1 に示す。つぎにこれら硫化物の組成を調査するために sample をつぎの条件で電解し、残渣を採取した。この残渣の化学分析結果を Table 2 に

抽出残渣を細かく粉さいし、メタノール中で磁気分離し非磁性側にきたものの X 線回折をおこなつた。その結果

Table 2. Chemical composition of residues isolated electrolytically.

| Marks | Amounts (%) | C (%) | S (%) | Mn (%) | Fe (%) |
|-------|-------------|-------|-------|--------|--------|
| A | 2.29 | 7.30 | 0.48 | 2.54 | 83.6 |
| B | 2.37 | 7.22 | 1.40 | 1.96 | 84.8 |
| C | 2.21 | 7.80 | 2.45 | 3.07 | 84.0 |
| D | 2.37 | 7.26 | 4.58 | 4.11 | 81.6 |



Sample C Fe 41.0%, Mn 19.7%, S 39.3% Sample D Fe 29.3%, Mn 34.0%, S 36.7%
 Photo. 2. From of sulfides isolated electrolytically and magnetically.

Table 3. Chemical composition of sulfides isolated electrolytically and magnetically.

| Mark | Mn (%) | Fe (%) | S (%) |
|------|--------|--------|-------|
| C | 8.7 | 18.1 | 17.4 |
| D | 26.1 | 22.5 | 28.2 |

硫化物の結晶構造は α -MnS であることがわかった。なお酸化物の分析結果からアルミナとアルミシリケートが酸化物の主体をなしていることがわかったので、セメントタイトを完全に磁気分離し、非磁性側にきたものの中の Mn, Fe, S はすべて硫化物として存在すると考えられる。したがって磁気分離によつてセメントタイトを完全に除去した残渣の化学分析をおこなつた。その結果を Table 3 に示す。なおこの場合抽出分離した量は少く 100 μ g 程度になるのですべて微量分析で調査した。参考までに抽出分離した硫化物の形態を Photo. 2 に示す。

Table 3 より Mn+Fe と S との比率を求めるとほぼ化学量論的な値に等しいことがわかる。以上の結果から鋼中の Mn : S の比率が 10 : 1 以下になると硫化物は (Mn, Fe)S として存在しており、この中の Fe の割合が増加することが II 型硫化物の析出する原因となることがわかる。つぎに参考までに KURT BORN の報文りに準じてこの同じ sample C, D を 850°C で 72h 湿水素処理後、表面層を脱炭し前と同様に電解磁気分離して硫化物を抽出し分析した。その結果はつぎの通りであつた。

Sample: Mn(%) 28.5, Fe(%) 2.2, S(%) 26.4

Sample: Mn(%) 31.9, Fe(%) —, S(%) 31.2

sample C, D いずれも Fe はほとんど認められず、また S と金属元素との比率も化学量論的なものに遠かつた。以上の結果から湿水素処理によつて硫化物がかなり変化することが予想される。したがつてこの方法で硫化物を調査する場合は誤りをきたす恐れがあり今後なお検討する予定である。

III. 考 察

以上の結果から他の成分を一定にし [S] 量を高めていつた本試料では [S] が高くなつて [Mn] : [S] の比率が 10 : 1 以下になると II 型硫化物が析出し、その組成は (Mn, Fe)S であることがわかつた。したがつて II 型硫化物の析出するのは硫化物の組成が異なつてくるからで MnS でなく (Mn, Fe)S となり融点が低下するためと考えられる。なお [Mn] : [S] の比率の小さい sam-

ple D の方が sample C に比較して (Mn, Fe)S の中の Fe 量が少なかつた。この点に関しては現在検討中である。

IV. 結 言

Al(%) 0.07, C(%) 0.17, Mn(%) 0.58 の鋼の量を 0.011~0.078% とかえたものについて硫化物の挙動を調査した。その結果、[S] 量が 0.053, 0.078% となつて鋼中の Mn : S の比率が 10 : 1 以下になると II 型硫化物が主として析出するのが認められた。なおこれらの場合、硫化物は (Mn, Fe)S でこの中の Fe 量の極めて多いことが II 型硫化物の析出原因であることがわかつた。

文 献

- 1) BORN, K: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958)3, s 179~186

620, 192, 45 = 669, 4 : 669, 76 ~~219~~
 (71) 溶鋼への鉛その他の金属の溶解と分散について 63071

(鋼中金属性介在物の研究—I) 421~423

金属材料技術研究所 工博○荒 木 透
 八幡鋼管 小 柳 明
 八幡製鉄 大 場 健 二
 山陽特殊製鋼 大 橋 久 道

Dissolution and Dispersion of Lead and Other Metals in Molten Steel.

(Study on metallic inclusions in steel—I)

Dr. Toru ARAKI, Akira KOYANAGI,
 Kenji OBA and Hisamichi OHASHI.

I. 結 言

溶鋼に対する鉛の溶解と分散の機構に関しては、前報りにその理論的見解をのべたが、現場現象の解釈上には未だ種々の興味ある問題点を残している。

さらに鋼浴に対して鉛と似た挙動を示す。Bi, Ag などと Pb との比較対照も考証上に一つの鍵をあたえるものと思われる。

ここに実用成分の鋼について溶鋼中の鉛、その他の元素に関する若干の実験結果に基づいて、これら元素の溶解挙動について考察を加えた。もつて一般に鋼に不溶解と見なされている金属元素が鋼中の金属性介在物となる現象とその後の解明への緒としたい。

II. 鋼湯への鉛などの添加実験

10 kW 実験用高周波電気炉 (HF 炉) および 500 g タンマン炉 (T 炉) を用いて実用的純度 (工業用純鉄または高炉—平炉鋼屑を主原料とする) の溶鋼に対する Pb その他の金属添加を実験し、その含有成分変化と急凝固組織の分散確認を行なつた。

1) HF 炉による低炭素鋼に関する実験

ライニングはマグネシアスタンプとし 3kg を溶解。測熱は Pt+Rh イマージョン (補助として光高温計) を用い抽出試料はシリカ吸上管を用い水中急冷した。

Fig. 1 はこれらの経過を示す。図中 micro-Pb% は急