

(122) 板状硫化物の不可逆現象について

(鋼中の板状硫化物—Ⅲ)

北海道大学工学部 工博○松原嘉市

On the Irreversible Phenomena of the Plate-Like Sulfide Inclusion.

(The plate-like sulfide inclusion in steel—Ⅲ)

Dr. Kaichi MATSUBARA.

I. 緒言 No. 64284

鋼中の板状硫化物が Ar' 変態通過の有無によりその後のオーステナイト温度以上の加熱に対し、一方はかなりの高温まで板状の形態を保つにもかかわらず、他方は急速に粒状硫化物に変化するような全く異なった挙動を示すことはすでに報告したり。本講演ではこのような板状硫化物の不可逆現象を解明するため、各種熱処理を行なった鋼から板状硫化物を電解分離して形態観察、電子線回折を行ない、また X 線マイクロアナライザーによって板状硫化物の同定を試みた。

II. 形態観察

電解分離用の供試鋼として高低 2 種類の硫黄を含む Ni-Mo-V 鋼を用意し、同一熱処理によつて高硫黄鋼は大量の板状硫化物を析出し、他方低硫黄鋼はほとんど板状硫化物の析出しないものであつて、この両者の電解残渣を比較検鏡して板状硫化物を識別した。供試鋼は 6 t 塩基性電弧炉で溶製し、1.5 t 鋼塊に铸造後 210×210 mm 角に鍛造し、表面皮むき後延伸方向に沿つて表面から 14×14×65 mm 角試片を切出して熱処理材とした。試料の分析値を Table 1 に示す。熱処理はアルゴン雰囲気、炭化珪素炉と鉛浴炉を用いた。熱処理後試材は 10×10×60 mm に機削して電解用試料とした。

電解分離法は金子ら<sup>2)</sup>の鋼中の硫化物の電解分離法に準じ、電解液 (15% クエン酸ナトリウム+1% ブロムカリ) 溶液、陰極、15×70 mm 銅板、陰極の電解隔膜 44 φ×150 mm 多孔質アルミナ、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>、電流 200~300 mA、電解時間 80~100 hr、電解量、約 20 g、陽極室の中性保持、水酸化ナトリウム溶液の滴下による調整、陰極室の酸性保持 (電解液 +6% クエン酸) 緩衝溶液 (pH 4.4) の循環、の諸条件下で電解を行なったが、試料の結晶粒界の優先腐食による鉄粒子の落下が著しく、また陽極室の中性保持が困難であつた。

電解液から残渣を分離するには、残渣相互の付着を防止するため比重分離管を用いて蒸留水で希釈する方法を使用した。すなわち 40 φ×1500

mm のガラス製比重分離管 (容量約 3 l) に 90% 容量の蒸留水を満し、電解液を残部に注いで 2 hr 沈静後上澄液を取去り、残液をビーカーに移して 4 hr 沈静後上澄液を捨て、その残液をさらに比重分離管にかける。この操作を 6 回繰返すと無色透明な蒸留水中に沈殿した残渣が得られる。

検鏡には電解残渣をピペットで吸上げ、スライドグラス上に滴下後静かに乾燥し金属顕微鏡で形態観察を行なった。

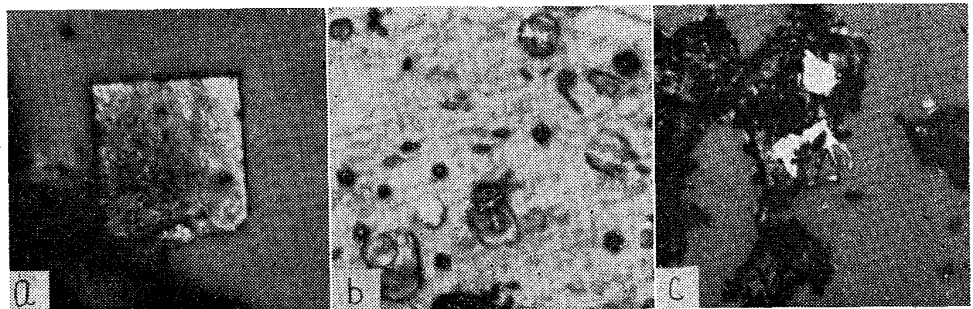
(1) 1405°C×30 min→炉冷→1000°C×120 min→水冷

電解残渣中から板状硫化物を識別し、またその真の形態を知るために、単に高温から徐冷して板状硫化物を析出させた鋼を電解分離した。HS 鋼の残渣中には Photo. 1(a) に示すような反射度の高い黄色あるいは淡灰白色の矩形板状介在物が種々の大きさで多数観察された。他方 LS 鋼の残渣中にはこのような矩形介在物の存在を認めず、また鋼試料の研磨面上で観察される板状硫化物の長さが通常 5~30 μ、見かけの巾 1 μ程度<sup>3)</sup>であるから両者の大きさの点で一致し、この矩形板状の介在物が板状硫化物の真の姿であると断定された。

この他、板状硫化物の析出温度 (1200°C) 直下の 1180°C に保持した鋼から電解抽出された板状硫化物は数が減少して比較的大型の板状硫化物のみが観察され、また (1) の熱処理後引き続き 900°C×6 hr の長時間保持した鋼から抽出された板状硫化物は生長、凝集の傾向が認められず、(1) の板状硫化物と変わるところがなかつた。これらは鋼試料の研磨面上の観察<sup>3)</sup>と一致している。

(2) 1405°C×30 min→炉冷→1000°C×30 min→1370°C×60 min→水冷

高温から冷却して板状硫化物を析出させた鋼を Ar3 以下に冷却することなく直ちに再び高温に加熱すると、冷却時の板状硫化物の析出温度 (1200°C) を越えてもその形状を保持し、板状硫化物の溶解温度 (約 1400°C) に近い 1370°C にいたつて数が激減する<sup>1)</sup>。この状態の鋼から電解分離された板状硫化物は Photo. 1(b)



(a) Initial shape.

(b) Heated up to 1370°C without cooling below the Ar3 temperature.

(c) Heated up to 870°C after cooling below the Ar3 temperature.

Photo. 1. Isolated plate-like sulfide inclusions. ×1500(1/2)

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
HS	0.28	0.30	0.56	0.016	0.057	0.15	2.96	0.07	0.49	0.09
LS	0.28	0.29	0.50	0.016	0.005	0.15	2.90	0.07	0.48	0.10

に見られるように、矩形の周辺が薄くなつて角隅が丸味を帯び、色も黄色のみで全体的に薄片化しているのが認められた。

(3) 1405°C × 30min → 炉冷 → 1000°C × 30min → 水冷 → 870°C × 60min → 水冷

板状硫化物を含む鋼を高温から冷却して Ar3 以下に降温すると、その後の再加熱温度がオーステナイト温度に達すると直ちに板状硫化物の形状に著しい変化を生じ、研磨面上では連点状を経て無秩序配列の小粒子硫化物に変形する。Photo. 1 (c) はこの初期の段階にある鋼から抽出された板状硫化物を示しているが、前項(2)の場合と異なつて矩形板状の中央部に空隙を生じ一方周辺部は淡青色不透明な厚みのある紐状に凝集しているのが観察された。研磨面で観察される連点状の板状硫化物はこの紐状部分を板の側面から検鏡した場合に相当する。

さらに再加熱温度を高めて 900°C × 30min 処理の鋼から分離された板状硫化物は、紐状化が進行して元の矩形板状の姿が全く失われて不透明淡青色を示す 1~2μm の湾曲した紐に変形していた。この状態のものを研磨面で検鏡すれば無秩序に配列した小粒子状硫化物として観察されるであろう。

以上のような電解分離された板状硫化物の形態観察から、板状硫化物を含む鋼が Ar3 変態経過の有無による再加熱時の板状硫化物の不可逆現象が、相互に全く異なる過程で進行することを明らかにした。

### III. 電子線回折

板状硫化物は鋼の冷却中にオーステナイト結晶の {100} 面に Widmanstätten 状に析出し<sup>1)</sup>、オーステナイト結晶格子と板状硫化物は整合を保つていと考えられる。しかしすでに述べたように Ar3 変態と再加熱が板状硫化物の形態に大きな影響を与えているので、整合関係を明らかにするため板状硫化物の結晶構造を電子線回折法によつて調べた。

供試料は 1200°C ~ 1000°C 間の徐冷中に板状硫化物を連続析出させた鋼 [I (1)] から電解分離された板状硫化物で、50kV 透過型電子顕微鏡の下に制限視野回折法によつて同定を行なつた。標準試料は金を用いた。試料の調製法は、蒸留水中に沈澱している電解残渣をピペットで吸上げ、15μm 孔径の銅メッシュ上のコロジオン膜上に滴下して乾燥後、光学顕微鏡で透過光の上に厚みの薄い板状硫化物を選定した。

測定結果を Table 2 に示す。回折像は Photo. 2 に見られるように単結晶構造を示す格子縞が観察され、α-MnS の (111), (220) 面に相当する格子面間隔 3.015, 1.850 Å を強く示し、その他の面間隔も α-MnS と合致するから、板状硫化物は α-MnS 単結晶構造を有するものと断定される。

以上測定結果から、板状硫化物の格子常数が α-MnS (NaCl 立方晶,  $a=5.224\text{Å}$ , 常温)<sup>4)</sup> と、また鋼のそれも γ 鉄 (面心立方晶,  $a=3.656\text{Å}$ , 950°C)<sup>4)</sup> と大差ないと仮定すれば、オーステナイトの {100} 面上に α-MnS の格子常数に近い 5.17 Å の辺を持つ NaCl 型立方格子の底面が形成されることになり、鋼と板状硫化物はこの整合関係を保つて析出するものと考えられる。またマン

Table 2. Lattice spacing measured from the electron diffraction pattern of isolated plate-like inclusions.

Observed values		(From A. S. T. M. Data)		
Specimen		α-MnS		
d (Å)	Int	d (Å)	(I/I <sub>0</sub> )	hkl
3.04	V S	3.015	13	111
2.67	S	2.612	100	200
1.89	V S	1.847	48	220
1.73	M			
1.58	W	1.575	6	311
		1.509	19	222
1.33	M	1.306	8	400
1.28	M			
1.23	W			
1.19	V W	1.168	19	420

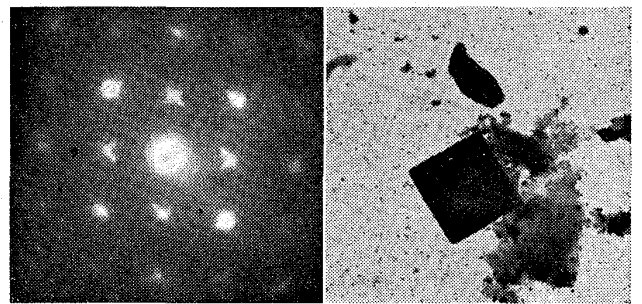


Photo. 2. Electron diffraction pattern of isolated plate-like sulfide inclusions. ×6000(1/3)

ガン (1.30 Å)<sup>4)</sup> よりも小さな原子半径を持つ鉄 (1.27 Å)<sup>4)</sup> が MnS に固溶すると (IV 参照), Vegard の法則から MnS 固溶体の格子常数は減少することが想像され、さらに小さな格子ひずみをオーステナイトに与えるのみで単結晶の板状硫化物が生長可能となる。

この整合関係は母格子(オーステナイト)の変態 (Ar3, Ar', Ar'') によつて結晶構造が変化すれば失なわれる。この状態の鋼を再加熱すると、比較的低温度では硫黄の拡散、移動が困難なためすでに整合を失つた板状硫化物の形状に変化を生じないが、オーステナイト温度以上の高温になると硫黄原子の移動が容易となり板状硫化物は表面積最小の球状に再凝集することになる。

### IV. X線マイクロアナライザーによる同定

電子線回折の結果板状硫化物は α-MnS 単結晶構造であることが明らかにされたが、一方鋼試料の研磨面における化学試薬判定によれば板状硫化物は MnS の他に FeS を含む結果が得られている。この点を解明するため板状硫化物中の鉄含量の有無を検し、またその組成決定のため、電解分離した板状硫化物について X線マイクロアナライザーによる分析を行なつた。

試料は、電子線回折を行なつたものと同じ電解残渣 [I (1)] をピペットで純アルミニウム台上に滴下後乾燥したものである。X線マイクロアナライザーは明石製作所製 TRONALYSER を使用した。測定条件は次のようにした。加速電圧: 20kV, プループ電流: 0.11μA,

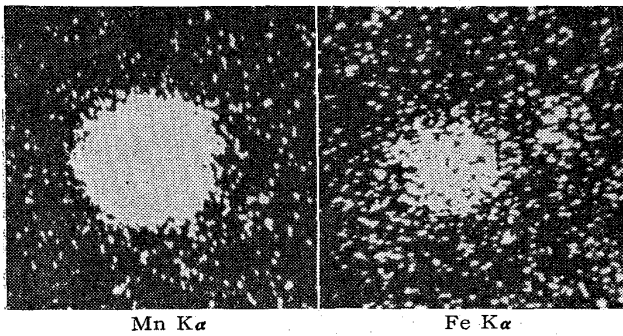


Photo. 3. X-ray scanning images of isolated plate-like sulfide inclusions.  $\times 1500$

分光結晶: LiF (真空中), 検出器: シンチレーション計数管, 標準試料: 純鉄と純マンガン.

板状硫化物の MnK $\alpha$ , FeK $\alpha$  の走査像を Photo. 3 に示す. Mn が全面分布するのに対し Fe は介在物の周縁部において減少しているのが認められる. しかしこの結果 MnS 単結晶である板状硫化物中に鉄の存在することが確認された.

板状硫化物の中央部で Mn, Fe について点分析を行なった結果, それぞれの第一近似値として Mn 34.5 at%, Fe 10.2 at% と計算された. 板状硫化物は鉄を固溶した MnS 単結晶であるから, X線の吸収, 励起の影響を無視して FeS-MnS 二元系における板状硫化物の組成を計算すると, FeS 23.0 wt%, MnS 77.0 wt% となり, 板状硫化物は常温でほぼ飽和に近い FeS を固溶した MnS であると考えられる.

#### 文 献

- 1) 萩原, 松原: 鉄と鋼, 46 (1960), 10, p. 1357~1360
- 2) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24 (1960), 12, p. 837~841
- 3) 萩原, 松原: 鉄と鋼, 44 (1958), 9, p. 1038~1039
- 4) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys". Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd ed., McGraw-Hill-Book Co., Inc., (1958), p. 950, p. 1266

669.046.558.3; 669.046.558.5

669.71; 543.422.8

### (123) Si および Al 脱酸による 1 次脱酸生成物について No. 64285

(脱酸速度の研究—I)

日本鋼管, 技術研究所 PP1859-1862

○川和高穂・大久保益太・工博 井樋田睦

### On the Primary Inclusion of Silicon and Aluminium Deoxidation.

(Kinetic research on deoxidation of steel—I)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO and Dr. Mutsumi IHIDA.

#### I. 緒 言

脱酸の速度論的研究は清浄な鋼を製造するためにも極めて重要であるが非常に数少なく, W. A. FISCHER<sup>1)</sup>, 松下<sup>2)</sup> などの研究が目立つ程度である. これらの研究も

Si 脱酸, (Mn+Si) 脱酸などに限定され, Al 脱酸および Al を含む複合脱酸についての研究はほとんど皆無である. 脱酸過程を速度論的に研究するためには溶鋼中に存在する 1 次脱酸生成物と凝固過程で溶解積  $K=(Me)^n(O)^m$  の減少によつて生成する 2 次脱酸生成物を可能な限り区別し, 1 次脱酸生成物の浮上分離機構を解明する必要がある. 介在物の浮上分離が解明されるならば, 現在よりもより清浄な鋼の製造が可能となるであろう. 本報告はその第 1 歩として Si 単独および Al 単独脱酸を行ない, 1 次および 2 次脱酸生成物を区別するための化学分析法に主眼をおき, 脱酸過程を検討し今後の研究における予備実験とした.

#### II. 研究 方 法

小型高周波炉 (30kc) で MgO ルツボ (内径 85  $\phi$ ) を用い, 電解鉄 ([O]=0.04%, その他不純物各々 0.005% 以下) 5kg を溶解した. 溶落後は, ルツボの上側に耐火物の蓋を乗せ, 外気の急速な侵入を防ぐため, 蓋にある 10  $\phi$  の穴を通し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管を導入させて, 洗浄した Ar ガス 5l/min を鋼浴面に吹付けた. 溶落後 30min 間に所定の温度に鋼浴を保持するよう高周波入力を調節した. 脱酸剤添加前までに鋼浴酸素 O は 0.12~0.17% となつた. 脱酸剤として金属シリコン (Si 99.6% Fe 0.6%) および金属アルミニウム (Al 99.8%) を鉄製容器に入れ, 溶接線で結び鋼浴に添加し 5sec 攪拌した. その後一定の時間間隔で鋼浴表面より約 40mm の深さから 5  $\phi$  の石英管で試料 (Si 脱酸の場合 100g, Al 脱酸の場合 50g) を吸上げ直ちに水中で急冷した. 脱酸剤添加前は鋼浴表面とルツボが接する付近に少量のスラッグが存在するのみであるが, Si 脱酸直後 1 次脱酸生成物が 1~2min 鋼浴全面を覆い, 徐々にルツボ壁に流され, 最終的に表面が多孔質な MgO ルツボ壁に吸収されて行くようである. Al 脱酸の場合は Al 添加後, Al 添加初期に鋼浴表面を覆う Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多量に含む鋼浴表面が徐々に凝固するため時々スラッグを除去して試料採取のため穴をあける必要があつた. 鋼浴温度は試料採取のため耐火物の蓋にあけてある 30  $\phi$  の穴を通し, 石英管に差し込んだ Pt-PtRh (13%) を用いて 2~4min ごとに測定した. 採取試料は真空溶融法による全酸素 (T[O]) 分析, 電解抽出法またはヨードアルコール法による介在物分析, Si については従来の重量法の他に British Iron & Steel Institute<sup>3)</sup> (B. I. S. I) が決定した吸光光度法, Al 分析についてはアルミノン発色法による吸光光度法を用いてそれぞれ分析を行なった. 試料の研磨面上では顕微鏡観察, X線マイクロアナライザーによる介在物定量分析を行なった. さらにヨードアルコール法によつて残渣抽出を行ない X線回折を行なつて定性分析を行なった.

#### III. 研究 結 果

##### 1. 鋼中金属シリコン (M[Si]) 分析法の検討

急冷凝固した試料から溶鋼中の M[Si] を分析するため, B. I. S. I の吸光光度分析法を採用し, まず分析法自体のを検討した. Si 脱酸においては脱酸初期に径の大きな球状のシリカ (SiO<sub>2</sub>) が研磨面上に観察され, 時間の経過とともに順次小さな SiO<sub>2</sub> が残つて行く. 5  $\phi$  の研磨面上に観察される最大粒子の半径をその時点にお