

Table 6. Details of test charge.

Heat No.	ingot size (t)	pouring No	sol-Al (%)	position of test piece	roll size (mm ϕ)
7	2.1	2	0.003	Middle	210
	3.2	3	0.003	"	"
8	2.1	2	0.021	"	"
	3.2	3	0.023	"	"

Table 7. Sand seams grade of pipes.

Heat No.	ingot size (t)	inspection face out diameter (mm ϕ)	length of sand seams (mm)				grade
			>0.1 ~ <0.5	>0.5 ~ <1.0	>1.0 ~ <2.0	>2.0 ~ <3.0	
7	2.1	69.7	107.2	3.6	0.7	(cloud c)	I I I I
		64.0	128.2	3.9	0.8	"	
	3.2	69.7	123.3	5.0	0.7	"	
		64.0	156.3	3.1		"	
8	2.1	69.7	15.8	0.7		III III III II	
		64.0	26.6				
	3.2	69.7	14.4				
		64.0	33.6				

×6.8 mm t に製管しその地疵成績を調査した。結果を Table 7 に示す。チャージ間の差が極めてはつきりと現われている。すなわちヒート No. 8 がほとんど III 級であるのに対し、ヒート No. 7 はすべて I 級であり白雲の発生も見られる。これは明らかに sol-Al による介在物の形態変化の差であると考えられる。はからずも Al の添加不良により Al 添加量の影響における試験結果を再現したわけである。鋼塊サイズ別では両チャージともほとんど差は認められない。これは前記鋼塊サイズによる影響と相反するようであるが、Al を多量添加することにより介在物の形態を変化し、その差を打消すことができたものと考えられる。

6. 結 言

以上の実験結果より次のようなことが結論づけられる。

- (1) 軸受鋼の地疵成績は成品 S 含有量を低下することにより向上する。
- (2) sol-Al が低い場合は鋼塊サイズが小さいほど、成品地疵成績は有利である。
- (3) sol-Al を高くすることにより、介在物の形態を変化させ、成品地疵成績を向上させることができる。
- (4) sol-Al を高くすることにより、大型鋼塊においても何ら小型鋼塊に遜色のない成品疵成績を得ることができる。

上記結論にしたがい、当所では 50 t 電気炉において、低 S (目標 S $\leq 0.005\%$)、高 sol-Al (目標 Al $\geq 0.018\%$) にて 3.2 t 型鋼塊により軸受鋼の量産を行なっている。

文 献

- 1) 西川, 小田, 久利: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1278
- 2) 小田, 堀, 久利: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1456

(120) リムド鋼中に存在する大型介在物に関する研究

八幡製鉄, 技術研究所

工博 武井格道・○島田春夫・大羽信夫

Study on the Large Inclusions in Rimming Steel.

Dr. Tadamichi TAKEI, Haruo SHIMADA and Nobuo OBA.

1. 緒 言

鋼中には溶鋼の過程ですでに存在している一次介在物と凝固の過程で析出してくる二次介在物が含まれている。一般に一次介在物は大型であるのに対して、二次介在物は小型のものが多く、鋼の疵として問題になるのはこの大型介在物に起因するものが多い。Hubert Hoff, Heing LESSING¹⁾らはこの大型介在物だけを抽出分離することを目的として、いわゆるスライム法を開発してリムド鋼、キャップド鋼中の大型介在物の挙動について調査した。その後森永ら²⁾はこの大型介在物に着目してリムド鋼について同様の方法で調査をおこなっている。しかしこのスライム法では電解液の pH が 1 前後ときわめて小さく、一部の大型介在物が分解する可能性があるため Bergh St., A. JOSEFSSON³⁾らは pH 5 前後の電解液を使用し Klinger-Koch 電解法の原理で大型介在物を抽出分離してその挙動を調査している。著者らもこの方法が上記の点でスライム法より優れていると考え、この方法の原理を応用して装置 (Photo. 1) を作成し、大型介在物の分離法の詳細を検討し、全酸化物の分離を目的としたヨウ素アルコール法と比較すると同時に、リムド鋼塊底部中央に存在する大型介在物の挙動を調査した。

2. 実験経過ならびに結果

2.1 試 料

実験に供した試料は当所で溶製したリムド鋼でその溶製、造塊条件は Table 1 にしめすとおりである。

Table 1 から明らかなように T1A と T1B との相違は造塊条件でスケール投入の有無と shot Al 量であるが T2 との相違は鋼塊単重、鋼塊高さ等にもおよんでいる。sample の採取位置はいずれも鋼塊の下から 220~230 mm の高さの鋼塊底部中心層である。この部分の化

Table 1. Tapping and casting conditions of samples (Rimming steelingot).

Tapping condition	T1A	T1B	T2
End point C (%)	0.08	0.07	0.05
End point S (%)	0.013	0.015	
Tapping temperature (C°)	1590	1590	1585
Temperature in ladle (C°)	1548	1548	1550
Ladle Al (g/t)	96	96	149.3
Casting condition	T1A	T1B	T2
Slab weight (kg)	8100	8100	16800
Shot Al (g/t)	18.5	55.5	17.9
Casting rate (mm/sec)	16.0	16.5	15.2
Slab height (mm)	1690	1680	1825
Scale (g/t)	—	49.4	—

Table 2. Chemical composition of samples(Samples are taken from the bottom core).

Mark	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	V. F. O (%)
T1A	0.031	0.007	0.27	0.015	0.019	0.037
T1B	0.030	0.006	0.26	0.017	0.018	0.045
T2	0.030	0.007	0.28	0.019	0.019	0.033

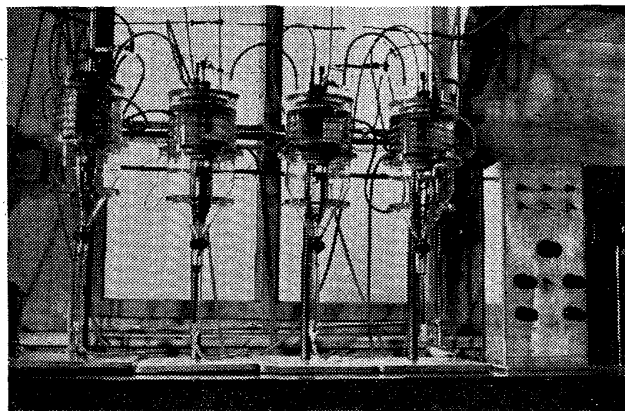


Photo. 1. New electrolytic cell for extraction of large inclusions.

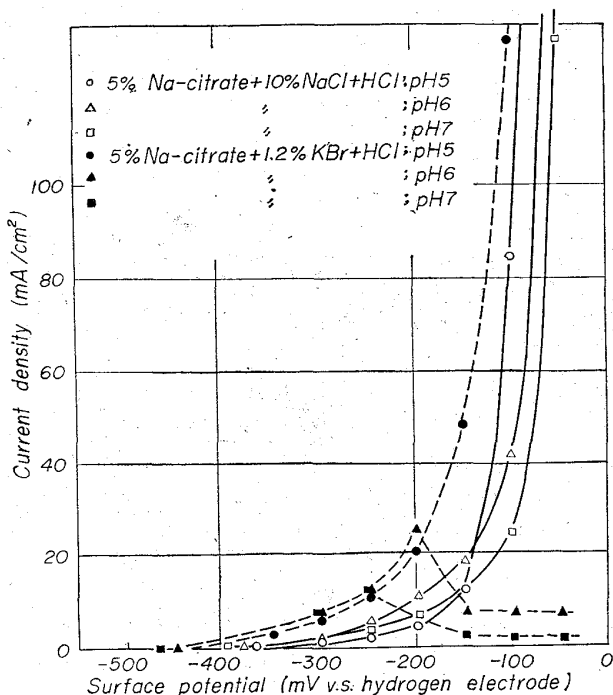


Fig. 1. Relation between current density and surface potential of rimmed steel in various electrolyte.

つたが、NaCl を含まぬ液ではカビに似た不純物が生成していた。なお上記のように pH 6 の電解液でも水素電位よりマイナス側なので地鉄脱落の危険はないが安全性を考慮すると pH 5 のほうがよい。以上の検討結果から最適条件として後記のような電解条件を撰んで Table 2 の試料を電解し、残渣を採取後、磁気分離装置を使用してメタノール中でセメンタイトを分離後テトラブロムエタンと四塩化炭素の混合重液中で微細な酸化物や、電解中に一部分解したセメンタイトの C を分離した。なおこの重液分離時の遠心分離の回転数は 2000 r.p.m.とした。この後さらに 3% H₂O₂ 溶液中に 10min 間浸漬して酸化物のもつれを直し顕微鏡観察しやすいようにした。

電解条件

電解液 { 陽極; 5%Na-citrate+10%NaCl+HCl
 で pH 5
 陰極; 5%Na-citrate+10%NaCl+2%HCl

電流密度; 30 mA/cm²

電解時間; 5 日間(150~200 g の鋼の溶解に要する時間)

電解液の置換速度; 300 ml/hr

このようにして抽出分離した大型介在物の量、化学組成、形状等の調査結果を Table 3, Photo. 2~4 にしめす。Table 3 の結果は Table 2 の試料を直接電解した場合であるが、この試料の状態ではセメンタイトが鋼中にラメラ状状態で存在している。したがって電解抽出残渣からセメンタイトを磁気分離するさい、介在物がセ

学組成は Table 2 にしめすとおりである。

2.2 実験方法ならびに結果

一般に鋼中に含まれている酸化物量は、炭化物量と比較してきわめて少ない。したがって酸化物の形状や結晶構造を詳細に検討するためには多量の鋼を溶解して、酸化物を多量集めることが必要である。このように多量の鋼を溶解するためには、電流密度を大きくして大電流で短時日に鋼を処理する方法が最適である。これまでの報告によれば電流密度を増すと電解液中での試料の表面電位も増加し、試料の地鉄そのものが脱落することがある。またこの傾向は電解液の pH が大きいほど大きくなる。したがって今回の試料についても電解液を種々変えて、その表面電位と電流密度との関係を調査し、酸化物が分解し難く、地鉄の脱落しない最適条件を求めることにした。この調査結果を Fig. 1 にしめす。

Fig. 1 より pH 7 ではいずれの電解液でも 30mA/cm² 程電流密度を大きくすると水素電位より負のほうにずれる。したがってこの pH 7 の液では地鉄の脱落する危険がある。他方 pH 6, 5 の液では、30mA/cm² の高い電流密度でも試料の表面電位は水素電位よりマイナス側で地鉄脱落の危険はない。なお NaCl を含んだ電解液では 7 日程日数の経過した後でも液中に不純物が発生しな

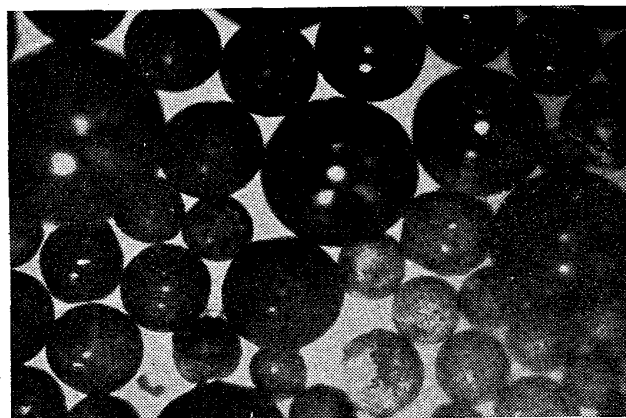


Photo. 2. Al-Fe-Mn silicate extracted from the sample T1 A. ×70(3/4)

メンタイトに混入して消失することが考えられる。上記のようにセメンタイトがラメラで表面積が大きいとこの傾向が大きいと思われるので、別にこの Table 2 の試料を 920°C で 1hr 仮定水冷後、650°C で 5hr 焼き戻してセメンタイトを球状化して表面積を小さくし、電解残渣の磁気分離時に、酸化物がセメンタイトと分離しやすいようにした。このような熱処理をおこなった試料から、前記と同一の方法で大型介在物を分離した。その結果を Table 4 にしめす。

Table 3 と Table 4 の比較から明らかなように、この熱処理によつて大型介在物の実態はほとんど変化していないが、その量は熱処理試料で大きくなっているのが認められる。したがって大型介在物の量を論ずる場合にはあらかじめセメンタイトを球状化させる熱処理が必要である。

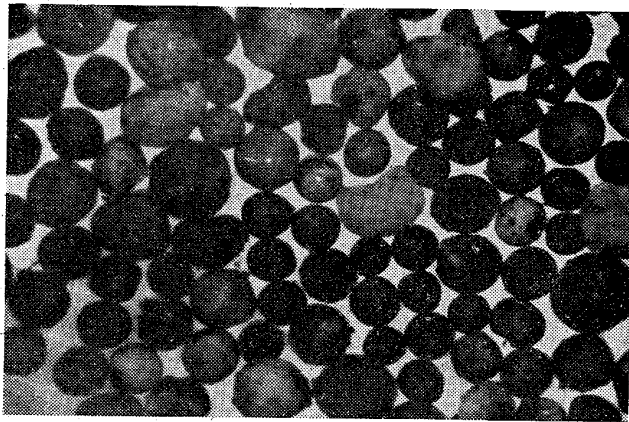


Photo. 3. Al-Fe-Mn silicate extracted from the sample T1B. $\times 70(3/4)$

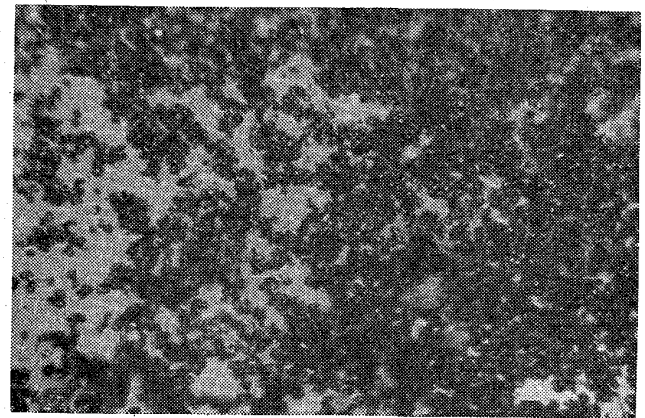


Photo 4. α -MnS extracted from the sample T2. $\times 70(3/4)$

Table 3. Large inclusions in the bottom core of rimming steel ingot studied by electrolytic and magnetic isolation of samples without heat treatment.

Mark	Crystal structure	Amounts (%)	Chemical composition(%)				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MnS
T1A	Glass Hercynite, Galaxite	0.0031	30.5	8.68	27.2	28.9	—
		0.0024	6.50	17.4	45.5	14.6	21.6
T1B	Glass α -MnS	0.0003	21.2	13.7	17.4	49.6	—
		0.0101	1.21	4.82	11.4	3.6	69.6
T2	α -MnS	0.0018	1.24	2.18	26.3	11.0	62.0

Table 4. Large inclusions in the bottom core of rimming steel ingot studied by electrolytic and magnetic isolation of samples with following heat treatment (920°C \times 1hr \rightarrow W. Q, 650°C \times 5hr \rightarrow W. Q).

Mark	Crystal structure	Amounts (%)	Chemical composition(%)				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MnS
T1A	Glass Hercynite, Galaxite	0.0137	25.8	11.6	14.0	47.4	—
		0.0049	6.50	17.8	41.1	17.6	21.6
T2	α -MnS	0.0033	5.56	4.80	15.7	18.5	63.8

Table 5. Total oxide inclusions in the bottom core of rimming steel studied by the alcoholic-J₂ method.

Mark	Amounts (%)	Chemical composition of inclusions(%)				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MnS
T1A	0.142	1.55	6.12	34.3	53.6	4.1
T2	0.126	1.58	6.26	35.5	51.3	5.4

んでいることが推定された。

さて以上の検討結果から鋼中大型介在物に関してつぎのような結論が得られる。すなわち鋼塊底部中心層に存在する大型介在物を調査した結果、鑄型スケールを投入しなかつた T1A については主体が球状の Fe-Mn-Al シリケートで他にヘルシナイト、ガラキサイトが認められるのに対して鑄型スケールを投入した T1B については α-MnS が主体で、他に少量の Fe-Mn-Al シリケートが存在していることがわかつた。また同じ Fe-Mn-Al シリケートでもスケールを投入しなかつたものでは径 300~500 μ の大型の球状介在物が存在する一方、スケールを投入したものでは径 100 μ 前後の小型になつていくことがわかつた。なお T2 では鋼塊高さが他のものに比較して高いにもかかわらず大型介在物が認められず、いずれも径 20 μ 前後の α-MnS であつた。この理由についてはよくわからない。現在鋼塊各部で大型介在物の分布状況を調査中なので、その結果をみてさらに検討する予定である。なお今回の方法はスライム法 (pH; 1 前後) ほど pH が低くないので、酸化物のみならず比較的微細な硫化物も抽出分離できたものと思われるが、一般に硫化物は H₂O₂ 処理によつて一部分解する傾向があるのでこの分解の程度を検討した。その結果、今回のように 10 min 間浸漬では硫化物の 10~20% が分解する傾向が認められた。したがつてこの程度の誤差を見積れば硫化物もこの方法でかなり調査できることがわかる。

3. 結 言

リムド鋼中に存在する大型介在物の抽出分離方法を検討した結果、あらかじめセメントタイトの球状化焼鈍をおこなつた試料を 5%Na-citrate+10%NaCl+HCl で pH 5 の電解液中で 30 mA/cm² の大電流密度で 5 日間電解後、残渣をメタノール中で磁気分離し、さらにテトラブROMエタンと四塩化炭素の重液中で分離し、3%H₂O₂ 溶液中で 10 min 間処理することによつて抽出分離できることがわかつた。なおこの方法とヨウ素アルコール法を比較した結果、ヨウ素アルコール法では区別できない介在物の差をこの方法で見分けられることがわかつた。

文 献

- 1) Hubert HOFF, Heing LESSING: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 22, p. 1442
- 2) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1663
- 3) Bergh ST, A. JOSEFSSON: Stahl u. Eisen, 81 (1961) 24, p. 1693

543,422,8:620.192,45:669.14 (121) X線マイクロアナライザによる非金属介在物の分析

三菱製鋼, 長崎製鋼所

渋谷勝美・竹下勝人・佐藤和紀

○田島瑞夫・北川幾次郎

Analysis of Non-Metallic Inclusions by Electron Probe Microanalyser.

Katsumi SHIBUYA, Masato TAKESHITA,
Kazuki SATŌ, Mizuo TAJIMA
and Ikujiro KITAGAWA.

1. 緒 言

鋼の機械的性質におよぼす非金属介在物の影響については、すでに多くの研究があるが、快削鋼などのわずかな例を除いてほとんどの場合何らかの影響があるといわれている。またその成因についても基礎的あるいは工業的な研究が進められている。とくにX線マイクロアナライザの開発は、鋼中の介在物をその原位置から分離することなしに分析することを可能にし、介在物の性状や成因を研究する上に格段の進歩をもたらした。

本報は Si および Mn で共同脱酸した電炉鋼にしばしば見受けられるシリケート系の典型的な介在物に関するX線マイクロアナライザの分析例である。この種の定量データと光学顕微鏡像とを対比させることによつて、介在物の組成と形態の関係が明らかになり、光学顕微鏡による半定量的判定に資するとともに、成因究明の手がかりをも与えると考えられる。

2. 供 試 材

供試材には出鋼前にサンプリングしたカントバック分析試料残材 (Sample 1 および 2), ならびに介在物の実験用に溶製した 3 t 鋼塊から 3 個 (Sample 3, 4 および 5) の合計 5 個の試料を選び出した。各試料の化学成分を Table 1 に示す。

またこれらの試料は次の方法で調製した。

Sample 1 および 2; 素材は約 30 mm φ の mould に鑄込んだ試料であるが、その中央部を 5 mm 厚に縦断し、その断面を調査した。

Sample 3 および 4; 故意に scum を巻き込ませた 3 t 菊型鋼塊の中央を縦断し、コアドリルで適当な箇所から数十個の試料を採取した。この試料はこれらのコアのうちから選び出したものであつて、鋼塊の肩部にあたる。Sample 5; 上述の鋼塊の底部側を鍛伸し、コアドリルで採取したもののうちの 1 個である。

以上の 5 個の試料はグラインダーおよびエメリー紙でよく研磨し、酸化クロムの希薄水溶液を使つてバフ研磨で仕上げ、顕微鏡で介在物を採し写真撮影を行なつた。

3. 実験方法

実験は介在物の EBS 像 (Electron Beam Scanning

Table 1. Chemical composition of samples.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
1	0.37	0.23	0.59	0.016	0.013	0.21	0.15	0.18	0.10
2	0.17	0.21	0.65	0.012	0.009	0.19	0.11	0.11	0.49
3, 4, 5	0.32	0.20	0.58	0.012	0.014	0.19	—	—	—