

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個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

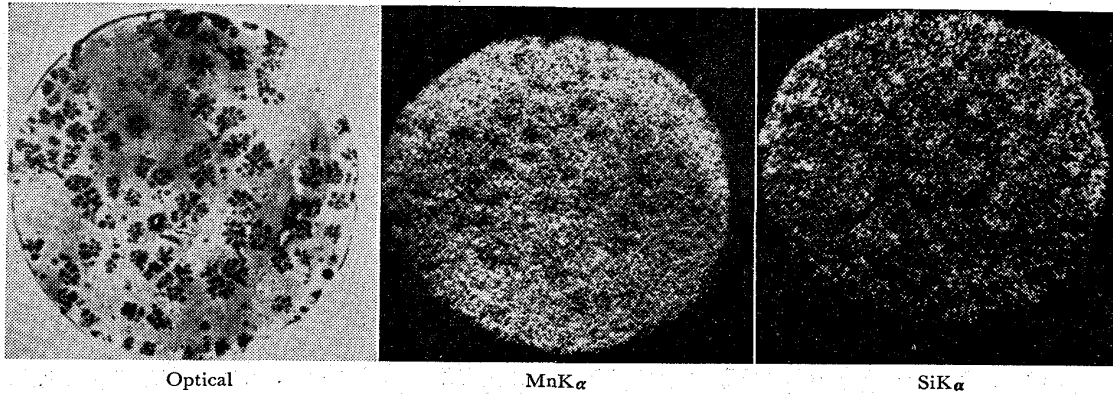
Table 1. Chemical composition of samples.

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	—	—	—

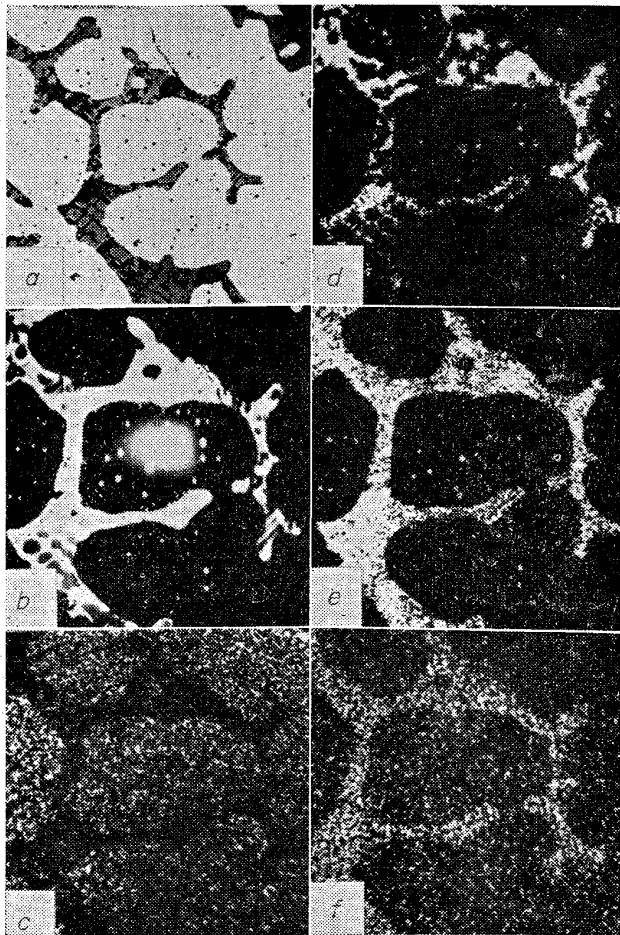
Image) の撮影とレコーダーによる定量にわけられる。

まず EBS によつて介在物内の各成分の分布状況を調査したのち、点分析によつて定量を行なつた。定量分析にあつては、EBS 像撮影の際に生じた試料表面のコンタミネーションをバフ研磨で除去したのち、標準試料と同一条件にするため一定の条件で Cu 蒸着し表面を Cu 膜で被つた。また電子線照射によるコンタミネーションの影響を避けるため、一元素ごとに分析位置を移動させアナライズモードで記録させた。その際前回の分析位置

と同一相と見なされる領域をえらび、移動距離はできるだけ短くした。分析条件は加速電圧 20kV, X線径は 1~3 μ のものを適宜えらんで使用した。Ca の標準試料として CaO と SiO₂ 各 1 モルを熔融したものを作製して試用したところ、かなり均一なものが得られたので、これを使つて定量した。しかしこれについては 2, 3 の問題があると思われるので Ca の分析値は一応参考値としておいた。なお酸素の EBS 像の撮影は、島津製作所のご厚意によつたが、分析条件は加速電圧 20kV, 分光

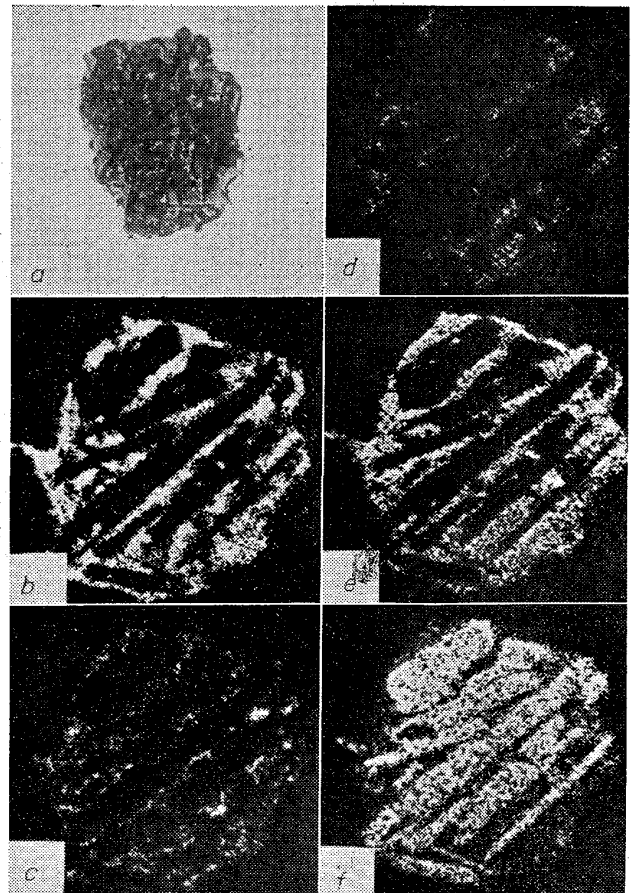


Optical MnK α SiK α
Photo. 1. EBS images of an inclusion. (Sample. 1) $\times 300(6/7)$



a: Optical d: SiK α
b: Sample current e: MnK α
c: FeK α f: OK α

Photo. 2. EBS images of inclusions (Sample 2).
 $\times 150(2/3)$



a: Optical d: CaK α
b: MnK α e: SiK α
c: TiK α f: AlK α

Photo. 3. EBS images of an inclusion (Sample 3).
 $\times 150(2/3)$

結晶としては Lead stearate decanoate を使用している。

4. 実験結果

介在物の EBS 像と光学顕微鏡像を Photo. 1~5 に示す。また、その組成を Table 2 に示すが、各元素は低次の酸化物として表示した。この値は各 10 回の平均値である。

Sample 1 には、一般に Silica rosette と称されている介在物が存在しているが、Photo. 1 および Table 2

から次のようなことがいえる。すなわち淡黒色を呈した円型のマトリックスは少量の TiO_2 を含む Manganese silicate であり、内部に散在する黒い相は SiO_2 である。マトリックスの組成としては安定性からみて $MnO \cdot SiO_2$ の形が想定されるけれども、その計算値と Table 2 の分析値には約 20% の差が見られる。マトリックスの分析にあたっては、 SiO_2 相を避けるよう十分留意したが、表面下に存在する SiO_2 相が同時に検出されたため、このような差が生じたと考えられる。

Sample 2 は光学顕微鏡写真によると、黒いマトリックスに白い相が点在している。Table 2 に示したように、両相の MnO 量はほとんど差がないのに対し、白い相の SiO_2 量はマトリックスに比して著しく少なく、これとほぼ同量だけ FeO 量が増加していることがわかる。介在物近傍に散在する黒点は EBS 像から Manganese silicate であると判断されるが、非常に微細であるから定量は困難である。

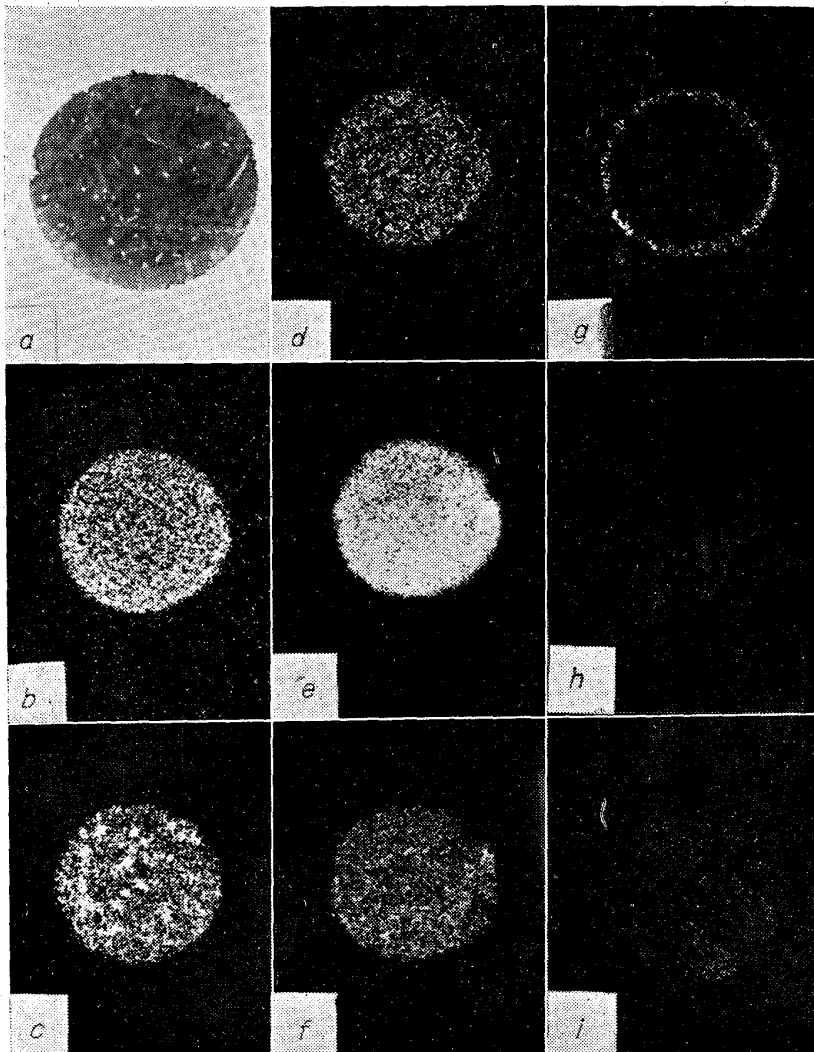
Sample 3~5 は普通的大型鋼塊と同じ製造過程を経ているので前二者とはその性状も異なるが、主な相異点は TiO_2 が増え、CaO が介在物に混入していることである。Sample 3 は Al_2O_3 量がきわめて高く、Sample 4 は TiO_2 が針状に析出しており、その量は 5% と一般の介在物にくらべて非常に高いのが特徴である。またこの介在物の周囲には Sulfide scale²⁾ が形成されている。

Sample 5 はここにとりあげた 5 個の介在物の中で、もつともよく見かけるものであるが、内部の黒い角ばった結晶は SiO_2 でありマトリックスの主組成は MnO と SiO_2 である。

5. 結 言

以上典型的な 5 個の介在物の X線マイクロアナライザーによる分析結果例について述べたが、2, 3 の細かい点を除けば、±10% の範囲内ではほぼ妥当な値が得られた。個々の絶対値についてはまだ不十分な点があるけれども、介在物の組成を決定するには十分な精度であると考えられる。

おわりにあたり、酸素の EBS 像の撮影をしていただいた島津製作所の関係各位に厚くお礼申し上げます。



a: Optical d: CaK α g: SK α
 b: MnK α e: SiK α h: MgK α
 c: TiK α f: AlK α i: OK α

Photo. 4. EBC images of an inclusion (Sample 4). $\times 300(9/11)$

Table 2. Chemical composition of inclusions.

Sample	MnO	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MnO	FeO	CaO*	Total
1	44.3	59.7	1.0	0.5	trace	nil	nil	105.5
2(matrix)	20.0	18.3	1.0	0.5	nil	53.9	nil	94.2
2(white phase)	18.4	2.7	1.1	0.2	nil	76.0	nil	98.4
3	5.3	8.0	86.3	1.4	trace	nil	2.4	103.4
4	21.5	31.3	23.3	5.1	trace	nil	10.9	92.1
5(matrix)	52.7	31.1	3.4	2.2	trace	nil	1.2	90.6

* information values.

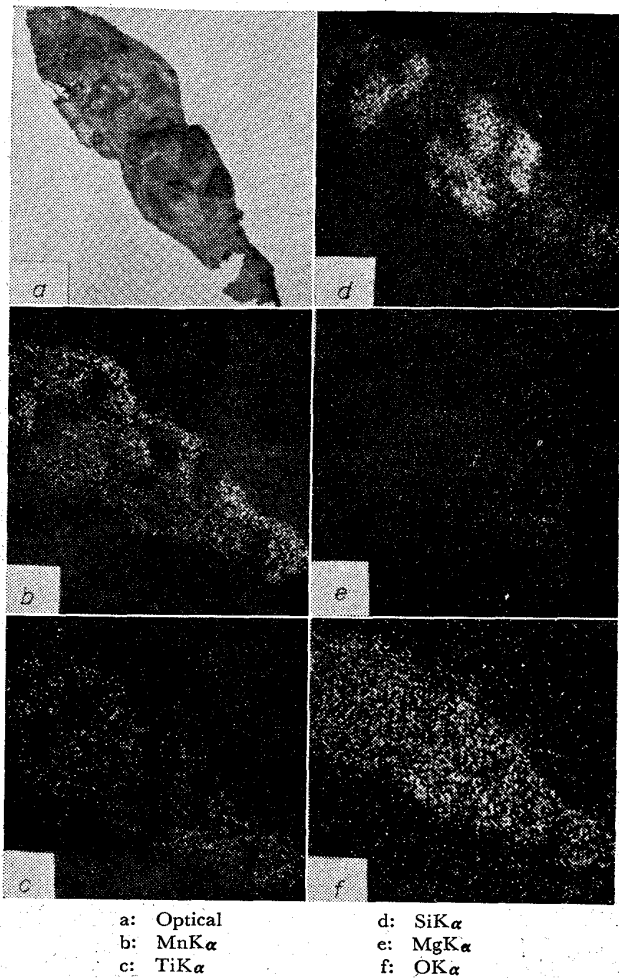


Photo. 5. EBS images of an inclusions (Sample 5).
×300(2/3)

文 献

- 1) たとえば, 渡辺: 機械学会誌, 64 (1961), p, 1556
- 2) KIESSLING, et ali.: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 201 (1963), p. 509

(122) クリンガー, コッホ法による鋼中酸化物系介在物の抽出に関する考察

日立製作所, 勝田工場

○永山 宏・工博 磯野 好治
渡辺 明・堀江 為武

Some Consideration on Extraction of Oxide Inclusions in Steel by Klinger & Koch Method.

Hiroshi NAGAYAMA, Dr. Yoshiharu ISONO
Akira WATANABE and Tametake HORIE.

1. 緒 言

鋼中に存在する酸化物系介在物の平均的な鉍物組成を正確に同定することは, 介在物の生成経路を解明し鋼質の向上をはかる上にきわめて重要な問題である。これに

は一般に鋼材から介在物を化学的に抽出した後, 電子線回折またはX線回折による方法が用いられているが, 従来の方法では介在物構成鉍物を鋼中に存在するままの形で抽出することはきわめて困難である。すなわち酸化物系介在物の抽出に広く用いられているクリンガー, コッホ法においても, 従来報告されているような処理条件では, スラグを含む酸化物系介在物とその抽出過程に変化することが認められている。著者らは鋼中に存在する酸化物系介在物の平均的な鉍物組成を正確に同定するために, まず電解分離・磁気分離抽出を試みたが十分な同定精度が得られなかつた。このたびスラグ, スカムなどの試料を使用して, 従来常用されてきたクリンガー, コッホ法の抽出条件を再検討した結果, 普通鋼, 高炭素クロム鋼の各場合について, スラグ系介在物を鋼中に存在するままの形で抽出, 同定できるようになつたのでその概要を報告する。

2. クリンガー, コッホ法による抽出過程における介在物構成鉍物相の変化

クリンガー, コッホ法による酸化物系介在物の抽出は電解分離, 塩素処理および真空昇華の3段階からなり, これらの各段階において介在物構成鉍物相に変化を与えることが考えられる。

2.1 電解分離過程における変化

CaO, MgO などを含む各種の組成のスカム試料0.25gをpH 5.3, 5.9 および 7.2 の電解液にそれぞれ15hr浸漬した後, 重量の変化を測定するとともに, 浸漬前後の試料のX線回折を行ない, それらの回折線の変化を調査した。pH 5.3 の液は低合金鋼の電解分離に常用しているもので, 5% グエン酸ソーダ, 1.2% 臭化カリウム, 0.6% ヨウ化カリウムおよび 1% 硫酸ヒドラジンからなつている。なお pH 5.9 および 7.2 の液は pH 5.3 の液にそれぞれアンモニア水 (1+1) を 6 ml, 10 ml添加して調製した。Table 1 に浸漬前後のスカムの重量変化を示す。

表より明らかなように, 電解液の pH による浸漬前後の重量変化の差はほとんど認められない。また浸漬前後の試料のX線回折結果にもほとんど差異が認められなかつた。これらの結果から, pH 5.3~7.2 の電解液中の電解分離過程における介在物構成鉍物相の変化はほとんどないことが推定できる。したがつて以後の実験においては常用の pH 5.3 の液を使用することにした。

2.2 塩素処理, 真空昇華過程における介在物構成鉍物相の変化

各種の組成のスラグおよびスカム試料について, それぞれ塩素処理のみ行なつた場合, 塩素処理後真空昇華処理を行なつた場合および真空昇華処理のみ行なつた場合

Table 1. Weight change of samples by dipping in electrolytes with various PH.

pH of electrolyte	Weight before dipping (g)	Weight after dipping (g)	Recovery (%)
5.3	0.2502	0.2437	97.4
5.9	0.2500	0.2443	97.7
7.2	0.2500	0.2451	98.0