電子顕微鏡による熔着金属中の非金属介在物の研究 (第1報)*

— 珪素脱酸の場合 —

榊 鳳 千 代**

Studies of Non-Metallic Inclusions in Basic Weld
Metal (Report 1)*

— Silicon Deoxidized —

H. Sakaki**

Abstract

Total oxygen content in weld metal is usually several times higher than in general rolled steel. Oxygen content which is soluble in matrix is extraordinary low, therefore almost oxygen exists in the form of non metallic inclusions. Attempts have been made to extract non-metallic inclusions to carbon film to be studied with on electron microscope. By the electron microscope the very minute non-metallic inclusions such as smaller than 1μ can be direct observed. The size, shape, constituents and other characteristics of non-metallic inclusions have been determined by means of electron diffraction method and direct observation. The author tried to obtain rather simple non-metallic inclusions and used single deoxidizer such as silicon, manganese, titanium, etc. The core wire, its carbon content is very low and its silicon and manganese contents is reduced to negligible small, was used in this investigation.

I 緒 言

熔着金属に含まれる全酸素量は普通の圧延鋼材に比して数倍高く、地鉄中に固溶される酸素は極めて僅かなので、大部分の酸素は非金属介在物として存在するものと考え、熔着金属中の非金属介在物は非常に多量にあることになる。さて非金属介在物(以下介在物という)の研究に研磨面を直接観察する方法と酸や塩類等の腐蝕液で直接または電解したり、塩素等のガスを作用させて地鉄を揮散せしめて介在物を残渣として取出しこれを研究する方法がある。

一般に介在物は微細なものが多いため光学顕微鏡を利用しては解像力の弱いため 1μ 以下のものは明瞭に見ることは出来ず、また残渣法でも汙過の際フィルターを通して溶液中に逃げ去る危険がある。この 1μ 以下の介在物の研究は従来から至難のことであったが介在物を Extraction Replica にして電子顕微鏡で直接観察することにより始めて可能となったのである。また制限視野による介在物の電子回折像はその組成についても語ってくれるのでこのミクロの領域での研究分野の開拓には電子顕微鏡は必要欠くべからざる武器といえよう。

我々はこの報文において低水素型熔接棒で芯線に低炭素でしかもマンガ、珪素等の脱酸性元素のないものを選び、またできるだけ簡単な組成の介在物を得るため、マン

ガン、珪素、チタニウム等の単一脱酸剤を使用し各脱酸剤の強弱を比較検討した。またヨードアルコール法によって介在物残渣の分析を行い資料にした。

II 熔着金属の作成法

熔接棒の芯線と前に述べた低炭素リムド鋼を使用した炭素量の低減は電気炉中の熔湯に炭素を吹込むことにより達成した。1 t 鋼塊に鋳込み以下分塊圧延して線材とし最後に 4 mm 径まで冷間線引した。

Table 1 Chemical Composition of Core Wire

	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%O
Core wire	0.022	0.01	tr	0.003	0.028	0.110

Fig. 1 Inclusions in core wire

第1表に芯線の化学組成を示す。第1図は軸方向に芯線を研磨した時の介在物の写真で灰白色は FeO 介在物と考えられる。左側は150倍、右側は500倍である。

被覆のタイプは石灰-螢石を主成分とする低水素型で使したフェロシリコンは市販のもので他の脱酸剤は使用し

* 原稿受付 昭和33年6月18日 (昭和33年度熔接学会春季学術講演会において発表)

** 正員, 神戸製鋼所 熔接棒部試験課 Member, Kobe Steel Work Co., Ltd.

Table 2 Chemical Composition of Ferro-Silicon

	%C	%Mn	%Si	%P	%S
Fe-Si	0.07	0.34	41.95	0.032	0.015

なかった。珪素の含有量を段階的に変化せしめ全酸素量をコントロールしている。熔着金属は普通の JIS 規格の引張試験片に熔接を行い、後バックリングを外し熔着部のみを切断加工して得たものである。フェロシリコンの分析値は第 2 表に示す。

III 電頭試料作成法

Extraction Replica 法は先づ R.M. Fisher が plastic Replica を用い炭化物の抽出に応用したものが始まりであるが、我国で Carbon Replica で介在物の抽出を芥川氏¹⁾が行って成功した。我々も同じく Carbon の蒸着膜により介在物の抽出を行ったが Shadow 効果を増すため上からと床面に 30°~45° 方向からの 2 方向から 2 段階に分けて Carbon の蒸着を行った。以下その手順の概略を示す。

(1) 試料を 15 mm⁴×20 mm の円筒形に加工し研磨面は母材の混入を防ぐために熔接方向と直角にした。

(2) バフ研磨後 3%~5% ブロムの醋酸メチル溶液で 1 min~2 min etch した。これにより介在物を凸出せしめる。

(3) 腐蝕生成物やゴミ等の汚染物を取除くため、フィルムで 2~3 回 Blank Replica を行う。

(4) 蒸着硝子鐘の中で Carbon を蒸着する。この時 2 段階に分け先づ試料に対し水平面から 30° し角度で Shadow し次に試料の直上から蒸着する。この時の蒸着厚さの測定は試料の下に白紙を置き紙の色で 200~650 Å の程度に調節する。

(5) 試料のはくりには 3%~5% のブロムの醋酸メチル溶液による蒸着膜の自然のはくりか、5% HClO₄ の醋酸溶液による電解はくりを行う。この前に小刀またはかみそりで 2~5 mm 間隔に基盤目の傷をつけて置く。

(6) Carbon の蒸着膜はよく洗滌してアルコール中に保存する。

以上の要領でつくった Carbon 膜をメッシュですくって顕微鏡の試料としたが、制限視野の電子回折をする場合、金箔も同時にメッシュの上ののせて Camera length の測定の標準とした。

IV 熔着金属の化学組成

珪素は強力な脱酸剤でマンガンと共に製鋼によく使用される。第 3 表に珪素単独脱酸の場合の熔着金属の化学組成を示す。被覆剤中のフェロシリコンの量が増す程熔着金属

Table 3 Chemical Composition of Silicon Deoxidized Weld Metal

Sample's name	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%N	%O
IS-1	0.036	0.042	0.189	0.006	0.020	0.010	0.106
IS-2	0.042	0.023	0.335	0.006	0.017	0.010	0.072
IS-3	0.035	0.072	0.344	0.006	0.016	0.007	0.068
IS-4	0.039	0.043	0.473	0.006	0.017	0.007	0.059
IS-5	0.046	0.024	0.537	0.006	0.017	0.009	0.054
IS-6	0.045	0.048	0.668	0.006	0.017	0.006	0.053
IS-7	0.048	0.083	0.821	0.007	0.016	0.011	0.046

Table 4 The Value of [%Si][%O]²

Sample's name	%Si	%O	$\frac{[\%O]^2}{\times 10^{-2}}$	$\frac{[\%Si][\%O]^2}{\times 10^{-3}}$
IS-1	0.189	0.106	1.120	2.12
IS-2	0.335	0.072	0.518	1.79
IS-3	0.344	0.068	0.463	1.59
IS-4	0.473	0.059	0.348	1.65
IS-5	0.537	0.054	0.292	1.57
IS-6	0.668	0.053	0.281	1.88
IS-7	0.821	0.046	0.212	1.74

中の珪素含有量は増加し、同時に全酸素量は低下する。熔接時の電弧電圧は約 24 V、電流は 150 A であった。slag のはくりはフェロシリコンの多い程良好である。

第 3 表で珪素は 0.189% から 0.821% に増加すると、全酸素量は 0.106% から 0.046% に低下する。このときの全酸素量は真空熔融法で測定した。今熔着金属中の合金元素の濃度を〔 〕で表わすと、脱酸平衡は次式で表わされる。

$$[\%Si] + 2[\%O] = SiO_2(s) \quad (s) \text{ は固態}$$

この反応の平衡定数は珪素の濃度の低いときは、活量は濃度パーセントと一致するので

$$K_{Si} = [\%Si][\%O]^2$$

この値は、また熔着金属中の珪酸の溶解積と見なしてよい。第 4 表に各サンプルの $K_{Si} = [\%Si][\%O]^2$ の値を示している。この表における K_{Si} の値で各サンプルの間に大きな相違がないのは注目すべきことである。

Fig. 2 Light micrograph of silicon deoxidized weld metal

Fig. 3 Separated residue of silicon deoxidized weld metal

V 珪素脱酸した時の介在物

第2図は珪素脱酸した時の熔着金属の研磨面に表われる介在物の光学顕微鏡写真である。この写真で珪素脱酸の介在物の形状は球形ものが殆どあることが分る。光学顕微鏡では 1μ 以下の介在物は明瞭に表われない。

第3図はヨードアルコール法によって抽出した残渣の透過型の光学顕微鏡写真である。この写真は比較的大きな介在物の集った所で、色は無色のものから黒褐色のものまで色々ある。この写真は光源を上から当てて撮影した。

第5表はヨードアルコール法で抽出した残渣の分析値で MnO は trace で、FeO も IS-1, 2 は若干あるが他は殆んどなくなっている。介在物の主成分は SiO_2 である。この SiO_2 の値は IS-1 より IS-7 に行くに従って減少している。ヨード法で得た全酸素量は真空融法より若干高い。

Table 5 Chemical Composition of Inclusions

Sample's name	% FeO	% MnO	% SiO_2	Total oxide	Iodine method % O	Vacuum fusion method % O
IS-1	0.011	tr	0.265	0.276	0.144	0.106
IS-2	0.011	tr	0.188	0.199	0.103	0.072
IS-3	0.003	tr	0.195	0.198	0.105	0.068
IS-4	0.003	tr	0.155	0.158	0.083	0.059
IS-5	0.005	tr	0.140	0.145	0.076	0.054
IS-6	tr	tr	0.136	0.136	0.073	0.053
IS-7	0.006	tr	0.093	0.099	0.051	0.046

VI 介在物の電子顕微鏡による観察

Carbon 蒸着膜を3%ブロムの醋酸メチル溶液に浸してはがしとり、メッシュですくって先づ2000倍の低倍率で介在物を直接観察した。第4図は IS-1~IS-4 の写真である。 1μ 介在物の大きさは以下のものが多い。数 μ 以上のものは普通の視野でもあまり表われて来ない。

IS-1 の介在物は一般的に他のサンプルより介在物の形状が大きく球状のものや滴が重さで伸びた形の楕円形のものが多い。また結晶的に電子回折像の斑点の出易いものが多く、これは介在物の FeO の多いのに関して居るらしく思われる。フェライトの結晶粒度は粒界のはっきり表われていないものもあるが、一般に $5\mu\sim 15\mu$ のオーダーである。カーバイドの extract されたものが方々に見えるが羽毛状に切断された状態になっている。

各介在物は shadowing によりはっきり識別できるが、中には shadow の効果の出ないものもある。

Fig. 4 Extraction micrograph of silicon deoxidized weld metal

Fig. 5 Extraction micrograph of silicon deoxidized weld metal

Fig. 7 Diffraction patterns of inclusions

Fig. 6 Diffraction patterns of inclusions

介在物が膜面からとれ空所になったものもあるが、これは Blank replica の際とれてしまったものと思われる。

第5図は同じく IS-5～IS-7 の Extraction micrograph であるが、球状の介在物と交って角のある介在物もある。

IS-7 において炭化物が結晶粒界に並んで居るのが見える。介在物の分布については統計的には調べなかったが、視野を移動して観察した結果かなりの偏析があることが分かった。また試料の etch の程度によりフェライト粒内の結

晶の方向が推定できるがこれがまた光学顕微鏡に優るところである。

VII 介在物の制限視野電子回折

100 KV の beam potential の加速電圧で珪素脱酸した介在物の制限視野電子回折を行ったが、全然回折像の出ないものもあり、回折像は出ても僅かに数点が不規則に表われて像の解析が不能の場合もあった。一般的に言って IS-1 が

最もよく回折像が表われ易く IS-7 は最も表われにくいと云える。

熔接したまゝの試料の IS-4 と IS-6 の試料で第 6 図の如き回折像を得たがこれは β -クリストバライトの立方格子 (cubic 7.1) とよく一致し、鮮明なリングの中側は 220 外側は 422 の面である。丁度リングで強度が強い所が各々 6ヶ所あり、220 面と 422 面とが互に交互に強くなっている。

熔接のまゝの試料では回折の斑点は表われにくい、焼鈍した場合幾分回折像の斑点が増加する。

第 7 図は焼鈍 (620 °C) した前の試料の回折像であるが何れも β -クリストバライトの立方格子の特定面を切断した逆格子点と一致する。

このように珪素で脱酸した場合生成する介在物は熔着金属の珪素の値が実験した範囲内の時、殆んど SiO_2 のみから成り、結晶解析によって大体 β -クリストバライトに成っていることが判明した。勿論回折像の出ないものは硝子質と思われる。

IS-4 の中に含まれる介在物の形状を見ると 2000 倍では

っきり掴めなかった輪郭のはっきりしている。純粹の球形以外に四角なものや多角形、楕円体とその variety は大きい。

VIII 結 語

以上フエロシリコンを脱酸剤として使用し塩基性熔接棒で熔着金属を作りその中に含まれる介在物を Extract し直接電子顕微鏡で観察した。また電子回折像をとって結晶解析を行った結果、珪素脱酸の介在物は硝子質以外のものは β -クリストバライトなることが判明した。

この研究において好意ある理解を示された試験課長末光秀雄氏、電子顕微鏡を操作された鈴木正美君、介在物の分析の加藤和夫君、電子回折像の解析の小林実君等の協力がなかったならばこの研究は出来なかった。これらの諸氏に対し厚く感謝する。

文 献

- 1) 芥川武, 内山郁, 深見章,
鉄と鋼, Vol. 43 (1957) p. 1222~1228

引張強さを基準としたユニオンメルト用

芯線と熔剤の選び方

引張強さ (psi×1000)	一層目の溶込 (in)	芯線 (オクスウエルド)	熔剤 (ユニオンメルト)
一層盛熔接 (熔接のまゝ)			
60 以下	3/4 迄	29	50 または 20
"	3/4 - 3/4	43	50 " 20
"	3/4 以上	36	80 " 20
60 - 70	3/4 迄	29	50 " 20
"	3/4 - 3/4	43	50 " 20
"	3/4 以上	36	80 " 20
70 - 80	3/4 迄	29	50 " 20
"	3/4 以上	36	80 " 20
80 - 90	—	40	80 " 20
90 - 100	—	40	85
一層盛熔接 (応力除去: 1100°F)			
60 以下	3/4 迄	29	50 または 20
"	3/4 以上	36	80 " 20
60 - 70	3/4 迄	29	50 " 20
"	3/4 以上	36	80 " 20
70 - 80	—	40	80 " 20
80 - 90	—	40	85
90 - 100	—	40	88
多層盛熔接			
引張強さ (psi×1000)	芯線	接接のまゝ	応力除去 (1100°F)
		熔剤	熔剤
60 以下	43	50	50
60 - 70	29	50	80
70 - 80	36	80	50
80 - 90	40A	80	80
90 - 100	40	80	88