電子顕微鏡による熔着金属中の非金属介在物の研究 (第 2 報)*

— マンガン脱酸の場合 —

榊 鳳 千 代**

Studies of Non-Metallic Inclusions in Basic Weld Metal (Report 2)*

—Manganese Deoxidized—

By H. Sakaki**

Abstract

In the basic weld metal, the roll of deoxidizer is very important to obtain sound weld metal. Attempts have been made to obtain weld metals by deoxidation with metallic manganese. Manganese is very weak deoxidizer and its deoxidized products are large particles characterized by its peculiar dendritic forms. As results of investigation with analysis of residues obtained by alcoholic-iodine method and its electron diffraction pattern, its deoxidized products are solid solution of ferrous oxide and manganous oxide.

I 結 言

第一報において珪素脱酸のばあいの熔着金属中の非金属介在物を取扱ったが、本報においてマンガンを単独脱酸剤として使用したときの非金属介在物の研究を行った。

心線は前と同じく低炭素リムド鋼を使用し、被覆剤も石灰—螢石系の低水素型である。

マンガンによる脱酸生成物は巨大であって光学顕微鏡で充分見ることができるが、熔着金属中の嵌入の状態や個々の介在物の確認は電子顕微鏡が威力を発揮する。また地鉄や炭化物の状態は電子顕微鏡による観察が遙かにすぐれている。

使用電子顕微鏡は日立の HU-10 型である。

II 試 料 作 成 法

径が 4 mm の低炭素心線を使い被覆剤中の脱酸剤のマンガンの量を 3 段階に変え、熔着金属中のマンガンの量が段階的に変化するようにした。脱酸剤の分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical Composition of Metallic Manganese

	%C	%Mn	%Si	%P	%S
Metallic manganese	0.02	98.75	0.07	tr	0.052

* 原稿受付 昭和33年 6 月30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 Works Co. Ltd.

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。熔接時の電圧 24V、電流は 160A であった。

Extraction Replica は通常の如く行なったが、マンガンの脱酸生成物は 3% のプロムに溶解するため、完全なものはとれなかった。Replica の作成法は第一報に記載した順序に従った。

III 熔着金属の化学組成

マンガンは製鋼に極普通に用いられる脱酸剤でその作用

Table 2 Chemical Composition of Weld Metal

Samples name	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%N	%O
IM-1	0.032	0.561	0.01	0.006	0.016	0.017	0.186
IM-2	0.038	0.993	0.01	0.006	0.016	0.015	0.105
IM-3	0.034	1.660	0.01	0.004	0.012	0.016	0.081

は珪素、チタンなどに比して弱いことはよく知られている。

Table 2 に熔着金属の化学組成を示しているが、マンガンの 0.561, 0.993, 1.660% と増加するに従い、全酸素量は 0.186, 0.105, 0.081% と減少している。このときの全酸素量は真空熔融法で測定した。マンガンが 1.66% と高いにかゝらず、酸素は 0.08% と高い値に止っているのは脱酸能力の弱いことを示す。脱酸平衡を次式で表すと

マンガンの脱酸生成物は MnO と FeO の液態の solution と考えた。その平衡恒数は $K_{\text{Mn}} = [\% \text{Mn}][\% \text{O}]$ となり各サンプルの K_{Mn} の値を計算して Table 3 に示した。IM-1 と IM-2 は大体 K_{Mn} の値は等しいが IM-3 になると高くなっている。

Table 3 The Value of $[\% \text{Mn}][\% \text{O}]$

Samples name	% Mn	% O	$[\% \text{Mn}][\% \text{O}]$
IM-1	0.561	0.186	0.104
IM-2	0.993	0.105	0.104
IM-3	1.660	0.081	0.134

IV マンガン脱酸したときの介在物

Fig. 1 はマンガン脱酸したとき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。マンガンの脱酸生成物は大型でデンドライト的に発達し、熔着金属に一面に分布している。大きさは 5μ から 20μ 、中には 50μ に達するものもある。

Fig. 2 はヨードアルコール法で抽出した残渣の光学顕微鏡写真である。デンドライトの樹枝はつぶされて各種の異形に還元されており介在物の表面にあばたが見える。

Table. 4 は抽出残渣の分析値で全酸素は真空熔融法と比較して IM-1 を除いてよく一致している。介在物中の鉄の酸化物はマンガンの酸化物に比べて約 $\frac{1}{2}$ で IM-3 では最も少くなっている。

V 介在物の電子顕微鏡による観察

マンガンの脱酸生成物はブロムに侵されるので、中には試料作成中に全部溶けるものがある。しかし全部溶けても地鉄中に喰いこんだ模様は認めることはできる。

Fig. 3 はその電子顕微鏡写真で3個のサンプルとも同じような異形の角ばった介在物を示している。このばあい炭化物はとけない。大きさは数 μ 以上のものが多い。フェライトの結晶粒度は珪素系脱酸のときに比べて大差はなく数 μ 程度である。炭化物の形も羽毛状で細く切断された状態である。

介在物の形状が大きいため Extraction Replica の操作が困難で Carbon の蒸着膜をはがすときにバラバラに散るばあいが多かった。

Table 4 Chemical Composition of Inclusions Obtained by Iodine Method

Samples name	% FeO	% MnO	% SiO_2	Iodine method % O	Vacuum fusion method % O
IM-1	0.091	0.292	0.048	0.112	0.186
IM-2	0.090	0.281	0.048	0.109	0.105
IM-3	0.054	0.248	0.015	0.076	0.081

Fig. 1 Light micrograph of weld metal

Fig. 2 Separated residue by iodine method

VI 介在物の制限視野回折

マンガンの脱酸生成物はブロムに侵されやすいものであるが、中には試料作成中に溶けずに残るものもある。

Fig. 4 はこれらの介在物の10000倍の電顕写真とその回

Fig. 3 Extraction micrograph of manganese deoxidized weld metal

を示したものであるが、左の2つは球形をなしておりデンドライト的な普通のマンガンの脱酸生成物とは趣を異にしている。この回折像の解析の結果 Tephroite ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) であることが分った。次

Fig. 4 Extraction micrograph of inclusions and its electron diffraction pattern

Fig. 5 Electron micrograph of residue and its electron diffraction pattern

折像の右の2つは角ばっており回折像は立方格子を表し、マンガンの酸化物より少し大きい格子常数を示すが、FeO も MnO と全率固溶体をつくる立方格子なので幾分の MnO が FeO により置換されているものと考えられる。

Fig. 5 はヨードアルコール法で得た介在物の回折像であるが右図のリングの模様はマンガン酸化物の $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を表わしている。左図は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ の回折像 (cubic) であるが残渣をとりだすときに酸化したのかも知れぬ。

VII 結 語

以上金属マンガンに脱酸剤として熔着金属を作ったが脱酸能力の弱いため、酸素量を porosity のない健全なものを得る程度に低下せしめることは不可能であった。また生成した脱酸生成物はデンドライト的に発達したもので、残渣の分析と電子回折的研究の結果、マンガンと鉄の酸化物の固溶体なることが判明した。