第 6 会場 (表面処理・介在物・性質・強力鋼・その他)

(217) Fe-Hf および Fe-Y 合金の窒素吸収について

八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・理博 常富 栄一

○和田 要・武井 康示

On the Nitrogen Absorption in Fe-Hf and Fe-Y Alloys.

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Eiichi TSUNETOMI,
Kaname WADA and Koji TAKEI.

1. 緒 言

鉄中における添加元素の窒化物析出平衡については, $Al^{12)}$, $B^{13)}$, $Nb^{14)}$, $Ti^{15)}$, $V^{16)}$ などについて研究が行なわれた。Hf および Y の窒化物についてはこれらの熱力学的数値すなわち,

より鉄中においても容易に窒化物析出反応を起こす可能性が考えられる。われわれはさきに純鉄および Fe-La 合金の窒素吸収について報告した¹⁰⁾が, 本報では引続き添加元素の窒化物析出平衡を調べる目的で Fe-Hf および Fe-Y 系合金について行なった窒素吸収実験について報告する。

2. 実験方法

試料の溶製は外熱式 1 kg 真空溶解炉で行なつた。原材料には電解鉄 (分析値: C, S<0.006; Si, Mn, P<0.005; Cu<0.002%) を使用し Fe-Hf 系および Fe-Y 系合金を溶製した。Hf の添加には Hf=99.5% のスポンジハフニウムを, また Y の添加には Y=21.4% のフェロイットリウムを使用した。

2.1 Fe-Hf 系合金

溶製した 1 kg のインゴットから 0.8 mm の薄片を切り出し, サンドペーパーで研磨し, 次にトリクロロエチレンで表面を洗条して窒素吸収実験に供した。窒素吸収装置の炉は横型で, 磁製のボートの上に上記試料をのせ炉芯管内に挿入した。炉芯管内を水素で置換した後, 精製した N_2+H_2 の混合ガスを流しながら所定の温度に上げる。混合ガス中の水素濃度は約 1 vol% でガスは炉芯管から直接大気中に排出される。つぎに所定時間経過した後, 試料をボートごと引き出して水で急冷した。この急冷した試料につき全窒素および全ハフニウムを分析した。窒素の分析は通常のキエルダール法で, またハフニウムの分析はアルセナゾⅢ吸光度法で行なつた。

2.2 Fe-Y 系合金

1 kg のインゴットを熱延, 酸洗後さらに冷延して厚さ約 0.2 mm の板厚にした。これを幅 5 mm に切断し重さ約 6 g のコイル状にして窒素吸収試料とした。窒素吸収装置において, あらかじめ炉温を所定の温度に上げておき, 上記のコイル状試料を純鉄製のボートにのせ炉芯管内均熱部中心まで挿入する。Fe-Hf 系合金の場合と同様に混合ガス中の水素濃度は約 1 vol% で, ガスは炉芯管

より直接大気中に排出される。つぎに所定時間経過した後ボートを炉芯管水冷ジャケット部まで引き出し試料を急冷した。この急冷した試料につき全窒素と全イットリウムを分析した。イットリウムの分析は炎光光度法で行なつた。

3. 実験結果

実験は Fe-Hf 系合金および Fe-Y 系合金について行なつた。

3.1 Fe-Hf 系合金での実験

使用した Fe-Hf 系合金の分析値を Table 1 に示す。これらの試料を用いて 1100, 1150 および 1200°C で吸収実験を行なつた。吸収を行なわせた時間は 48 hr であり, 平衡のチェックのため 70 hr を併用した。分析の結果得られた Hf% と N% の関係を Fig. 1 に示す。

3.2 Fe-Y 系合金での実験

使用した Fe-Y 系合金の分析値を Table 2 に示す。これらの試料を用いて 1028, 1075 および 1123°C で吸収実験を行なつた。吸収を行なわせた時間は 48 hr である。分析の結果得られた Y% と N% の関係を Fig. 2 に示す。

4. 検 討

4.1 Fe-Hf 系合金の窒素吸収実験

ハフニウムの窒化物としては HfN が知られている。

Table 1. Chemical composition of Fe-Hf alloys used. (%)

Alloy	Hf	C	Si	Mn	S	O	Al
H-1	0.24	0.003	0.01	<0.01	0.005	<0.001	0.012
H-2	1.04	0.002	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	0.012
H-3	1.99	0.07	<0.01	<0.01	0.005	<0.001	0.011
H-4	3.00	0.04	0.02	<0.01	0.003	<0.001	0.011
H-5	4.75	0.04	0.01	<0.01	0.004	<0.001	0.012

Fig. 1. Nitrogen content of Fe-Hf alloys equilibrated with nitrogen gas.

Table 2. Chemical composition of Fe-Y alloys used. (%)

Alloy	Y	C	Si	Mn	S	O	Al
Y-1	0.07	0.002	0.03	<0.01	<0.002	0.0026	0.012
Y-2	0.19	0.003	0.03	<0.01	0.003	<0.001	0.011
Y-3	0.21	0.002	0.04	<0.01	0.003	<0.001	0.008
Y-4	0.43	0.020	0.04	<0.01	<0.002	<0.001	0.020
Y-5	0.74	0.003	0.02	<0.01	<0.002	<0.001	0.013

Fig. 2. Nitrogen contents of F-Y alloys equilibrated with nitrogen gas.

Photo. 1. HfN extracted from an Fe-Hf alloy equilibrated with nitrogen gas.
×6300

鉄中に析出するハフニウムの窒化物の組成を調べるため抽出を試みた。Hf を 4.75% 含む H-5 の試料で 1100°C において 48 hr 窒化した後急冷し、ヨウ素メタノール抽出で残渣を求めた。この残渣を X 線回折で調べたところ残渣の回折線は ASTM カードの HfN の回折線ときわめてよく一致した。抽出した残渣の電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。

鉄中で析出した Hf の窒化物の組成が HfN であることがわかったので Fig. 1 において立ち上りの直線の勾配は Hf : N = 1 : 1 に対応するものにした。窒素吸収の

Fig. 3. Relation between $\log K'$ and $1/T$.

時間を検討するため特に Hf の高い試料で各温度において 70 hr の吸収実験を行なったが、48 hr との差は特に認められなかった。したがって 48 hr ですでに平衡に達しているものと考えられる。Fe-Hf 2 元素の状態図は現在のところ見当らない。したがって鉄中に固溶する Hf の量はわからない。Fe と Hf の間には HfFe_2 の存在が知られている。本実験で使用した試料の中で H-5 (Hf = 4.75%) では網状の析出相が明瞭に認められた。この試料から電解抽出により残渣を求め、この残渣につき X 線回折による解析と、発光分析による元素分析を行なった。その結果この残渣が $a_0 = 4.925$, $c_0 = 8.062 \text{ \AA}$ ($c_0/a_0 = 1.637$) の HfFe_2 であることが確認できた。この場合のような網状析出相は H-3 (Hf = 1.99%) ですでにわずかながら認められる。しかもこの析出相は窒素吸収後急冷した試料でも認められる。したがって本実験温度範囲での Fe 中への Hf の固溶限は 1.99% 以下であると考えられる。本実験において供試材中の微量成分のうち、C, Si, Mn, S, O は微量であり、その影響は無視した。

また Al については供試材中には 0.012% 以下の Al が含まれているが、本実験温度範囲では DARKEN¹⁾らの平衡実験の結果から $\text{Al} \leq 0.012\%$ では問題はない。上記のごとく本実験では明らかに Hf の固溶限を越えた試料をも用いているため、通常の溶解度積に相当するものを本実験の場合みかけの溶解度積 K' と呼ぶことにする。Fig. 1 において屈曲点の Hf% と N% からみかけの溶解度積 $K' = [\text{Hf}\%] \times [\text{N}\%]$ を求め、 $\log K'$ と $1/T$ の関係の求めると Fig. 3 のようになる。図中に引いた直線より $\log K'$ と $1/T$ の関係は

$$\log K' = -13500/T + 8.02$$

となる。

4.2 Fe-Y 系合金の窒素吸収実験

イットリウムの窒化物としては YN だけが知られている。鉄中で析出しているイットリウムの窒化物がどのような組成であるかを確認するためには抽出するのが最も効果的であるが、イットリウムの窒化物は他の希土類元素の窒化物同様、水で分解されるほどきわめて化学的に不安定で、われわれも現在のところ抽出に成功していない。しかし Fig. 2 において立ち上った部分ではほぼ

Fig. 4. Comparison of solubility products at 1200°C.

Y : N = 1 : 1 の勾配にそつているので、鉄中においても YN の形で析出していることが推定できる。図中においても Y : N = 1 : 1 の直線を引いた。供試材中の微量成分は Fe-Hf 系合金の場合と同じく無視した。Fe-Y 2 元状態図としては RAUSCH¹¹⁾ の提出したものがあるが、オーステナイトでのイットウムの固溶限は 1% 以下とされているだけで不明確である。したがって、ここでも Hf の場合のごとくみかけの溶解度積 K' として Fig. 2 の各屈曲点に相当する Y% と N% の積を求める。

$\log K' = \log [Y\%] \times [N\%]$ と $1/T$ の関係を Fig. 3 に Hf のものと同時に示した。図に引いた直線から

$$\log K' = -17,600/T + 10.69$$

となる。

Fig. 4 は上で求めた HfN および YN のみかけの溶解度積より 1200°C における溶解度積を他の元素と比較したものである。各窒化物がそれぞれの直線の上側で生じることを意味しているが、これより Hf および Y の窒化物析出傾向はほぼ同程度であり、Al, Nb などよりやや弱い程度であることがわかる。

5. 結 言

Fe-Hf 系合金について 1100~1200°C で、また Fe-Y 系合金については 1028~1123°C で窒素吸収実験を行なった。その結果、

(1) 鉄中で析出している窒化物は Hf の場合 HfN であることを確認した。また Y の場合は YN であろうと考えられる。

(2) HfN および YN の見かけの溶解度積として、それぞれつぎの式を得た。

$$\log K_{HfN} = -13,500/T + 8.02$$

$$\log K_{YN} = -17,600/T + 10.69$$

(3) 見かけの溶解度積から窒化物生成傾向を比較してみると、本実験温度範囲では Hf および Y はほぼ同程度の窒化物生成傾向を有しており、これは Al, Nb よりやや弱いといえる。

文 献

- 1) L. S. DARKEN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer.

Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 1174

- 2) 成田：日化誌, 75 (1954), p. 1041

- 3) R. W. FOUNTAIN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224(1962), p. 599

- 4) R. P. SMITH: ibid., 224 (1962), p. 190

- 5) 盛, 他：鉄と鋼, 51 (1965)p. 2031

- 6) 成田：日化誌, 77 (1956), p. 1536

- 7) 成田: ibid., 78 (1957), p. 704

- 8) R. W. FOUNTAIN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212(1958), p. 737

- 9) G. L. HUMPHREY : J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953), p. 2806

- 10) 瀬川, 他：鉄と鋼, 51 (1965), p. 1992

- 11) J. J. RAUSCH, et al. : Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), p. 137

(221) エポキシ樹脂による鋼板の接着

トピー工業 工博○若 松 茂 雄

Cementing of Steel Sheets with Epoxy Resin.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

1. 緒 言

当社ではかねてから合成樹脂系の接着剤による鉄鋼、とくに薄鋼板対薄鋼板の接着に関する試験を行なっている。接着剤としては鉄鋼の接着に適しているといわれているエポキシ系樹脂、シアノアクリレート樹脂、フェノール系樹脂および不飽和ポリエステル系樹脂¹⁾²⁾を使用した。これらの試験結果は逐次報告する予定であるが、本報では第1報としてエポキシ樹脂による結果を報告する。

2. 使用材料

2.1 試験片

市販の炭素鋼ミガキ鋼板 (SPM-B) で、厚さ 0.8 mm, 1 mm および 1.6 mm のもの 3 種を使用した。これらを、それぞれ 150×30 mm および 150×40 mm の短冊形に切り出して試験片とした。

2.2 接着剤

エポキシ接着剤は周知のようにビスフェノール A とエピクロロヒドリンの縮合生成物が代表的なものであるが、このものは屈曲や撓みに弱いので、この点を改良した、オレイン酸などの不飽和脂肪酸を 2 量化して得られる C₃₆ の 2 塩基酸を原料としたダイマー酸系、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキソアルキレンのジグリシジルエーテルを主体としたポリアルキレンエーテル系、大豆油などの不飽和油脂や分子量 500~2000 の低分子量ポリブタジエンを過酢酸や過酸化水素でエポキシ化した鎖状脂肪族過酢酸型樹脂、脂環族オレフィンを過酢酸でエポキシ化した環状脂肪族エポキシ樹脂、カルダノールのようなアルキルフェノールのグリシジルエーテルを主体としたアルキルフェノール

ル系、などのいわゆる可撓性エポキシ樹脂も工業的に生産されている³⁾。

これらはいずれもそれぞれ特長があつて適所に用いられれば良好な成績が得られる。しかし、引張り強度が弱い、相溶性が乏しい、常温硬化し難いなどの難点があり、鉄鋼の接着には疑問がある。そこで本試験では最近国内 A 社で開発された、同じ可撓性樹脂でありながら前記のいずれとも異なつた側鎖型エポキシ樹脂 “A” を使用した。

これはビスフェノール A の 2 コの水酸基に長い側鎖がつき、その末端に 1 コずつのエポキシ基を有するジエポキシサイドで、従来の可撓性エポキシ樹脂の特質を保持するほか、ビスフェノール A 型樹脂と混合使用して接着強度をさらに向上する利点があるといわれている³⁾。

そのほか、これに混合して用いる接着剤としてビスフェノール A 型の “B-1” および “B-2” (ともに外国製) を使用した。これらの一般的性状を Table 1 に示す。

またエポキシ接着剤と併用すると可撓性と弾性が増加するといわれているポリサルファイド接着剤 C-3 を変性剤として一部に使用した。

2.3 硬化剤

エポキシ接着剤は周知のようにアミン類などを硬化剤として加えて 3 次元構造とした硬化物を得るのであるが、この硬化剤には現在市販されているものだけでも数 10 種のものがある。これらのうち本試験では上記使用接着剤に適すると考えられるつぎのものを使用した。

ダイマー酸系ポリアミド (T. 235 S)

テトラエチレンペンタミン (TPA)

トリエチレンテトラミン (TTA)

2,4,6-トリジメチルアミノメチルフェノール

(DMP-30)

3. 実験方法

3.1 接着方法

上記各種の接着剤および硬化剤を各種割合で配合し、40°C において 10 min 混合したのち、あらかじめ各種の方法で表面処理をした試験片の一端 10 mm の部分に塗布し、2 枚の試験片の塗布面を貼り合せ (オーバーラップ 10 mm)、締め具 20 g/cm² での荷重で締める。これを所定温度の空気浴中に入れ、所定時間加熱する。

3.2 接着強度測定方法

接着強度を測定するために引張り試験と曲げ試験を行なつた。これらは鉄鋼の場合に準じて行なつた。

a) 引張り試験: デンソン試験機 (2 t) を使用。引張り速度 10 mm/min。

b) 曲げ試験: 上記デンソン試験機に曲げ装置を付属せしめて行なつた。曲げ速度 10 mm/min。

なお、曲げ試験結果は従来試験片が剝離したさいの荷重 (kg) をもって表示するのが普通である。しかし、試験片の厚さが一定のときはこれでもよいが、本試験のように試験片の厚さが異なる場合は、試験片自体の曲げ剛さが異なるから、同じ程度の屈曲や撓みを与えるのに、試験片の厚さが大となればなるほど大きな荷重を必要とし、厚さの異なる試験片の間では曲げ強さの比較が困難になる。よつて本報では曲げ試験結果を試験片が剝離したときの曲げ角度 (°) をもって表示した。

Table 1. Properties of epoxy resins²⁾³⁾.

Kind of resins	Viscosity (25°C), Poises	Epoxy equivalent
A	30~40	330~360
B-1	100~150	175~210
B-2	3.8~9.0	225~290

Table 2. Effect of pretreatment.

Pretreatment	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
Wash with xylene	118	33
Polish with emery paper	113	48
Dip in Na ₂ SiO ₃ sol. (10%) at 60°C for 10 min.	105	50
Dip in H ₃ PO ₄ 1 + methanol 1 sol. at 60°C for 10 min.	110	72

4. 試験結果および考察

4.1 表面処理の影響

ステンレス鋼あるいは炭素鋼でも本試験で使用したミガキ鋼板のように表面金属光沢を有する材料では、接着剤による接着にさいし単に有機溶剤で接着面を脱脂するだけで十分であるといわれている。しかし、一方では各種の前処理の方法が発表され、その効果が報告されている²⁾。よつて最も一般的な数種の前処理の方法によつて表面処理を行ない、その結果を比較した。これを Table 2 に示す。なお、接着条件はつぎのごとくである。

a) 試験片: 0.8 mm の鋼板を用い、接着後 80°C で 2 hr 加熱。

b) 接着剤配合比: A 50 部, B-150 部, T. 235 S 70 部を混合。

Table 2 に見るように前処理を行なつたものは、単にキシロールで洗浄脱脂したものに比し、曲げ強さは大になるが、引張り強さが小になる傾向が認められる。しかし、本接着法を実際に利用する場合、前処理の手数を省くことができれば、コスト的にも工程の上でも有利である。よつて、曲げ強さの改善は接着剤および硬化剤の種類、配合比を変えることによつて実現する方針をとり、本試験では前処理を行なわないこととした。

4.2 板厚および接着面積の影響

本試験で行なつたような、単純重ねつぎの接着方法では、軸力が作用すると接合部に偏差ひずみが生ずるだけでなく、曲げモーメントを生じ、接着端に大きな応力集中が起きる。このため板厚が薄いほど引張り強さが小となり、重ね部分がある程度以上長くしてもそれほど強さを増さないといわれている。

この点を確かめるために行なつた実験の結果を Table 3 に示す。なお、板厚 0.8 mm, 1 mm および 1.6 mm, 巾各 30 mm, さらに板厚 1.6 mm, 巾 40 mm の試験片を使用した以外、実験条件は 4.1 と同じである。

本試験においては Table 3 に見るように、引張り強さは板厚が厚くなると大となる傾向が認められる。重ね長さは 10~20 mm の間では、ほとんど差は認められない。曲げ強さは板厚の影響ははつきりしないが、重ね長

Table 3. Effect of thickness and over lap length of test pieces.

Test piece (mm)			Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength(°)
Thickness	Width	Over lap length		
0.8	30	10	118	33
		20	120	57
1.0	30	10	138	31
		20	137	54
1.6	30	10	157	33
		20	150	56
	40	10	158	30
		20	150	54

Table 4. Effect of thickness of test piece.

Adhesives and hardner	Ratio	Thickness (mm)	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength(°)
A	50	0.8	122	19
B-1	50	1	140	20
DMP-30	70			
A	50	0.8	100	8
B-1	50	1	159	11
TPA	10			
A	25	0.8	140	5
B-1	75	1	160	3
TPA	10			
A	100	0.8	95	35
TPA	10	1	111	30

Table 5. Effect of temperature and heating time.

Temperature (°C)	Heating time (hr)	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength(°)
40	48	146	35
80	1	117	18
	2	157	33
	3	150	30
	4	147	30
100	0.5	128	21
	1	173	23
	2	175	25
	3	190	9

さが長くなると明らかに大となることが認められる。

これらの条件の影響は接着剤および硬化剤の種類と配合比によって異なってくることが予想される。Table 4 に 2~3 の異なる配合について板厚の影響を調べた結果を示す。重ね長さはいずれも 10 mm である。

Table 3 および Table 4 から接着剤および硬化剤の種類、配合比によって程度の差はあるが、板厚の厚い方が引張り強さが大となることが確認される。曲げ強さに

Table 6. Blending ratio of adhesives and hardness.

Test No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	100	75	50	25	—	75	50	25	—	50	25	—
B-1	—	25	50	75	100	—	—	—	—	50	75	100
B-2	—	—	—	—	—	25	50	75	100	—	—	—
C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	50
TTA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	9	9
T 235 S	60	65	70	75	80	58	60	63	65	—	—	—

Table 7. Results of cementing tests.

Test No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
1	100 ± 19	60 ± 10
2	120 ± 23	39 ± 10
3	138 ± 18	31 ± 8
4	160 ± 16	22 ± 7
5	121 ± 15	7 ± 3
6	165 ± 13	82 ± 9
7	184 ± 11	50 ± 8
8	142 ± 14	35 ± 10
9	135 ± 13	18 ± 8
10	133 ± 15	46 ± 11
11	146 ± 18	38 ± 9
12	125 ± 25	20 ± 7

ついてはついに一定の傾向が認められなかった。

4.3 接着時の加熱温度および時間の影響

本試験に使用した接着剤および硬化剤の場合、接着にさいし常温から 100°C の範囲で加熱するのが適当とされている。最適の加熱温度と時間を調べるため 1.6 mm × 30 mm のテストピースを用い、3.1 の方法によって実験を行なった。接着剤と硬化剤の配合割合は 4.1 と同じである。この結果を Table 5 に示す。

なお、Table 5 に使用した以外の接着剤および硬化剤の種々な配合割合についても実験を行なったが、いずれも Table 5 と同様な結果が得られた。

Table 5 その他の実験結果から引張り強さ、曲げ強さとも比較的成績の良好な 80°C, 2 hr の条件を採用することとした。

4.4 接着剤、硬化剤各種配合割合の比較

本試験に使用したエポキシ接着剤の最も接着強度の大となる条件を求めるために、A を主剤としこれに B-1, B-2 あるいは C-3 を配合し、硬化剤としては TTA および T235 S を使用接着試験を行なった。接着条件はつきのごとくである。この結果を Table 7 に示す。

a) 試験片: 1 mm の鋼板。

b) 接着方法: 3.1 と同じ、ただし接着後 80°C で 2 hr 加熱。

c) 接着剤、硬化剤の配合比: Table 6 に示す。

Table 7 には各 10 回ずつの測定値の平均とバラツキの範囲を示した。硬化剤として T235 S のみを使用したときの接着剤 A, B-1, および B-2 単味の接着力の比較では、A は B 系統に対し引張り強さに劣り、曲げ強さに勝る傾向が認められる。A に対する配合剤としては B-1 よりも B-2 が明らかにすぐれている。特に Test No. 6, 7 の配合が引張り、曲げとも良好な成績を得ている。

硬化剤については、Table 4 および Table 7 の結果からみて、TPA、DMP-30、TTA などは T235S よりも劣るようと思われる。また C-3 は若干曲げ強さを向上させる傾向は認められるが、目立つた効果は見られなかった。

5. 結 言

エポキシ接着剤による鋼板対鋼板の接着に関する試験を行ない以上の結果を得たが、本試験に用いた以外にも数多くのエポキシ系の接着剤があり、この結果をもつて全般を論ずることはできない。しかし、一般にいわれているエポキシ系接着剤の欠点、すなわち、接着に時間を要すること、接着強度のバラツキの大きいこと、曲げ強さの小さいことなど、本試験においても明らかに認めることができた。さらによりよいエポキシ接着剤の開発と同時に、接着方法その他接着条件を検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) K. M. KARLRUHE: Veren Deutscher Ingenieure, 101 (1959) 1, p. 1
- 2) 接着技術便覧, (1963), p. 175 (日刊工業新聞社版)
- 3) 西村: ニューマテリアル, (1965) 12, p. 10

(223) 固液共存温度付近における銑鉄中の球状黒鉛の晶出について

(銑鉄の凝固過程に関する研究—I)

東京大学、生産技術研究所

工博 雀部 高雄・○大蔵 明光

On the Formation of Spheroidal Graphite in the Pig Iron at the Neighboring Temperatures of Solid-Liquid Coexisting Ranges of Iron-Carbon Phase-Equilibrium Diagram.

(Study on solidification process of pig iron—I)

Dr. Takao SASABE and Akimitsu OKURA.

1. 緒 言

熔融金属の確定的な構造理論は確立されていないが¹⁾、融点よりあまり高くない温度範囲における熔融金属の構造は、固体結晶に近い準結晶構造をもっていることが知られている²⁾。本研究においては、銑鉄の固液共存温度における熔融銑鉄の構造が、準結晶構造をもつものと想定し、銑鉄の固液間の相の変化を、固体結晶と準結晶構造との間の相の変態として考えた。この変態に関し、固液共存温度付近における銑鉄中の黒鉛の挙動を、鋼の A_1 変態温度付近におけるセメントタイトの球状化の挙動にもとずいて類推した。黒鉛の形状変化は、 A_1 変態点付近の温度よりかなり高温で行なわれるから、セメントタイト球状化の場合より比較的短時間に変化が進行するものと考えられる。

銑鉄の組織に関する研究はきわめて数多く報告されているが、上記の類推にもとずく実験は見あたらない。著者らは上記の類推にもとずいて実験をすすめ、上記の類推が実験的事実と一致し、固液共存温度付近では、固体のままでも、あるいは

固液共存の状態から凝固した場合でも、いずれの場合でも黒鉛が球状化する傾向のあることを明らかにした。

2. 実験 試料

電解鉄 300~400 g を黒鉛ルツボに入れ高周波誘導式大気溶解炉にて溶解し、黒鉛で加炭し、フェロシリコン (78% Si) を添加し、径約 10 mm、長さ 100~120 mm の砂型鑄込試料を作製した。試料成分を Table 1 に示した。E は過共晶組成であり、他は亜共晶組成である。

3. 実験方法および実験結果

固液共存温度付近における実験をすすめる装置として、固液共存の状態を保持しやすい水平式 Zone Melting 装置を使用した。試料はボートに入れて溶解した。Zone Melting では銑鉄が熔融すると湯がはげしく攪拌されるから、あらかじめ、はげしい攪拌をとまわらないタンマン炉で黒鉛球状化傾向の実験を行ない、両者の傾向が類似していることを確認した後に、Zone Melting 装置で黒鉛球状化傾向の実験をすすめた。

3.1 タンマン炉における試料棒の1端の1部溶解実験

亜共晶組織の試料 C の棒試料をタンマン炉中に立て下部先端部を約 40 mm 溶解させ、固液共存状態になって、5 分経過したものを凝固させた。凝固の試料各部の黒鉛組織を Photo. 1 に示した。(1) は溶解前の試料の組織、(2) は固液境界部、(3) および (4) はそれぞれ固液共存状態で溶解した部分の組織である。(4) は黒鉛の球状化がすすんでいる部分であり、(3) は擬球状化黒鉛を含む細かい組織になっている。試料の固液境界面から離れた上方の位置で明らかに溶解しなかったと考えられる

Table 1. Analysis of pig iron.

Sample	A	B	C	D	E
C%	3.90	3.74	3.86	3.80	4.00
Si%	0.79	0.76	0.58	1.11	1.92
carbon equivalent	4.16	3.99	4.05	4.17	4.64

Photo. 1. Samples melted in the tanmann furnace.

(1) Base sample (2) The boundary line of solid and melted part (3), (4) Melted part (2/3)

Photo. 2.
Photo of Spheroidal graphite at the zone just under eutectic temperature. (1), (2), (3), Spheroidal graphite of in solid (2/3)

Photo. 3. Photo. of zone melted sample (end melted). (1) Base sample (2) Melted part (3) The boundary line of solid and melted part (4) Large flake graphite at the boundary line of solid and melted part (2/3)

Photo. 4. Photo. of zone melted sample (center melted). (1) Base sample (2) Photo. of melting time 5 min (3) Large flake graphite at the boundary line of solid and melted part (4) Photo. of melting time 7 min (2/3)

試料中に球状化のすすんだ黒鉛が形成されるのを認めた。これを Photo. 2 に示した。

3.2 Zone Melting 装置における短時間 (30sec) 溶解 (固定位置で溶解) 実験

A 試料の 1 端を Zone Melting 装置でアルゴンガス中にて約 30sec 間溶解し、そのまま電気を切つて冷却した場合の試料各部の組織を Photo. 3 に示した。(1) は試料 A の最初の組織である。(2) は溶解部の組織であり、塊状黒鉛組織である。(3) は固液境界部の組織であり、溶解部は細かい擬球状黒鉛であるが、境界の未溶解部の黒鉛は粗大化している。粗大化黒鉛を(4)に示した。

3.3 試料棒の中央部を 5 min 間および 7 min 間 Zone Melting する実験 (固定位置で溶解)

B 試料の中央部を、アルゴンガス中の Zone Melting で約 5 min 間溶解状態に保持し、高周波出力を徐々に下げて冷却した。3.2 実験の試料にくらべて溶解時間が長く、冷却速度が小さくなっている。Photo. 4 に各部の組織を示した。(1) は初めの組織である。(2) は 5 min 間溶解した試料で黒鉛は球状化し、地に細かい粒状黒鉛が存在している。(3) は固液境界部に発生する粗大化黒鉛であり、そのすぐ近傍には粒状黒鉛が認められない。(4) は試料 D をアルゴンガス中で 7 min 間溶解した場合で、球状化黒鉛のまわりにある粒状黒鉛が(2)の場合よりこまかくなっている。

3.5 試料を移動させて Zone melt する実験

過共晶試料 E を約 53 mm/min の移動速度でコイル中を移動させ、試料の一端より他端へ向つて Zone melt した場合の試料の組織を Photo. 5 に示した。(1) は溶解前の最初の組織である。(2) は 1 回だけ Zone melt した場合の組織である。(3) は 4 回、(4) は 8 回 Zone melt をくり返した場合の組織である。Zone melt の回数が増えると片状黒鉛が凝集しつつ組織が全体としてこまかくなり、8 回 Zone melt したものはこまかい粒状黒鉛組織になっている。

4. 考 察

鋼の A_1 変態温度付近にある層状セメントタイトの球状化を類推して、鉄鋼中の黒鉛の球状化実験をこころみた。層状セメントタイトの球状化は、 Ac_1 直下の温度に長時間加熱した後に冷却するか、または Ac_1 の上下を繰返して加熱冷却すると球状化する。あるいは Ac_1 以上 A_{cm} 以下の温度に適当な時間加熱した後 Ar_1 完了まで徐冷する。本研究では、鉄鋼の固液共存温度における溶融鉄の構造が準結晶構造をもつものと想定し、この際の固相から液相への変化を、鋼のセメントタイト球状化の場合の A_1 変態点のように考えている。

タマン炉中の固液共存溶融実験では、Photo. 1(2) の固液界面にみられるごとく、溶解すると(変態点をこえると)ただちに黒鉛は細かい粒状黒鉛になり、完全に溶解した部分には Photo. 1(4) のごとく球状化黒鉛が認められる。また溶解温度直下(変態点直下)でも固相中の黒鉛が球状化し

ている。これを Photo. 2 に示した。

Zone melting において試料とコイルを固定した場合の固液共存実験では、Photo. 1, 3, 4 に示すように、溶解すると（変態点をこえると）ただちに黒鉛は細かい粒状黒鉛になり、球状化黒鉛が形成されている。溶解時間が 30 sec (Photo. 2), 5 min (Photo. 3), 7 min (Photo. 4) の場合を比較すると、5 min および 7 min のものがよく球状化している。30 sec 溶解したものは、溶解した部分に粒状化に到る過程の長形の黒鉛が残っている Photo. 3(2)。また溶解直前に黒鉛が著しく粗大化する現象はとくに注目される (Photo. 3 の(4) および Photo. 4 の(3))。

コイル中の試料を移動させ、くり返し何回か Zone melt する場合の実験では、Photo. 5 に示すように、繰り返し Zone melt する回数が多くなると（変態点の上下を繰り返し加熱冷却すると）、過共晶組成の片状黒鉛は、Zone melt の繰り返し回数が多くなるとともに太く短くなり、8 回 Zone melt した Photo. 5 (4) は微細な粒状黒鉛のみになり、大きな片状黒鉛は消失している。しかし処々にその痕跡らしきものが認められる。

以上要するに、タンマン炉においても Zone melting の場合にも、固液共存温度で溶解した後に凝固した（変態点以上の温度に上げてから冷却した）試料中には、黒鉛の球状化が認められる。固液共存温度の直下（変態点の直下）の温度に保持した固相の試料中にも、黒鉛の球状化が認められる。

鉄鉄の固液共存温度付近における黒鉛の挙動は、鋼中の層状セメントタイトが A_1 変態温度付近で球状化する場合と同様の傾向を示すことが認められた。ただし固液共存温度付近は、 A_1 温度付近よりかなり高温であるから、球状化に要する所要時間が短くてよい。

球状黒鉛鉄は、球状化添加金属 (Ce, Mg, Ca, Zn, Sb など) をある程度以上残留するように添加して、普通鉄の片状黒鉛組織を球状黒鉛組織に変えたものである。本実験においては、Photo. 1(4), Photo. 2, Photo. 4 の(2), (4) などにみられるごとく、その球状化黒鉛組織は球状黒鉛鉄の黒鉛組織のごとく完全に球状化したものではなく、地にこまかい粒状黒鉛が含まれている。しかし本実験では、球状化添加金属を加えることなく、球状黒鉛が形成されている。その球状化のメカニズムは、鋼の場合の球状セメントタイトの形成と同様なメカニズムが考えられるが、鉄鉄の場合の黒鉛球状化は固液共存温度付近で行なわれるから、球状化が容易で、形状的に球状化が容易であるばかりでなく、球状化の所要時間も短くてすむものと考えられる。

鉄鉄中の黒鉛は、球状化添加金属を添加しなくとも、本来球状化しうる性質をそなえていることが、本実験によつて明らかになった。

5. 結 言

水平式 Zone melting 装置およびタンマン炉にて、固液共存温度付近における黒鉛組織の挙動を調べた結論をえた。

1) 鉄鉄の固液共存温度付近における黒鉛の挙動は、

Photo. 5. Effect of repeated zone melting.

(1) Base sample (2) Photo. of one repeated zone melted (3) Photo. of four repeated zone melted (4) Photo. of eight repeated zone melted (2/3)

鋼中の層状セメントタイトが A_1 変態温度付近で球状化する場合と同様の傾向を示すが、温度が高いから球状化が比較的容易である。

2) 固液共存温度で短時間溶解した鉄鉄の試料中には、黒鉛の球状化が認められる。

3) 固液共存温度の直下に保持した固相の試料中には、黒鉛の球状化が認められる。

4) 鉄鉄中の黒鉛は、球状化添加金属を加えなくとも、本来、球状化しうる性質をそなえていることを認めた。

本実験の溶解試験に参加した光安拓治君およびダルリス・テネク君に謝意を表す。

文 献

- 1) The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics.
J. A. BARKEN: Lattice Theories of the Liquid State, Pergamon Press, 1963,
- 2) 鉄鋼便覧, P 12

(224) 溶融鉄からの球状黒鉛の晶出について

(鉄鉄の黒鉛発生論に関する研究—I)

千葉工業大学

工博○岡田厚正・大塚教夫・北田昌邦

On the Crystallization of Spherical Graphite Frozen from Molten Cast Iron.

(Study on the graphitization of cast iron—I)

Dr. Atumasa OKADA, Michio OHTUKA
and Masakuni KITADA.

1. 緒 言

鉄鉄製品の連続鍛造、たとえば溶融鉄鉄をロールの間を通して凝固させて板を作る場合には、溶湯が低温でし

Fig. 1. Heating and cooling curve of specimen.

a) As cast, b) 1200°C, 5 min. b) 1200°C, 10 min. c) 1200°C, 15 min.
Photo. 1. Microstructure of hypereutectic cast iron.
(Unetched, $\times 60$) (3/5)

a) End of sample b) Boundary c) Zone melted range ($\times 60$)
b) Graphite crystallized in molten Al ($\times 400$) (3/5)
Photo. 2. Microstructure of zone melted hypereutectic cast iron. (Unetched)

かも一定温度に保持されていることが望ましい場合も考えられる。また鑄鉄のダイキャストの場合にも、金型の寿命を考慮して同様のことが望ましい場合も考えられる。鑄鉄の黒鉛組織に関する研究はきわめて数多くみられ、黒鉛発生に関する理論も深く研究され、鑄鉄の凝固点付近の温度から冷却した場合についても研究されている^{1)~3)}。

しかし、溶融鑄鉄を固液兩相共存の温度付近に保持して黒鉛組織の変化をしらべた研究は見当たらない。

著者らはかかる点を考慮して過共晶および亜共晶組成の鑄鉄を溶解し、溶湯をそれぞれ共晶温度直上および直下の温度に一定時間保持して黒鉛の晶出をしらべ、球状化処理を施さない普通の鑄鉄の溶湯からここにいのべる方法によつて球状黒鉛が晶出することを明らかにした。

2. 試料および実験方法

高周波電気炉によつて電解鉄に電極屑で加炭して 4.1% C の純度高いフェロ炭素を溶製し、これに果糖炭または電解鉄を加えて 4.7% C および 3.2% C とし、さらに Si をそれぞれ約 2% および 1% 添加して直径約 10 mm ϕ 、長さ約 50 mm の乾燥砂型に鑄込んで実験に供した。

過共晶組成の試料は内径 12 mm ϕ の黒鉛質タシマン管に入れ、高周波電気炉によつて 1380°C に加熱溶解し、あらかじめ 1200°C すなわち 2 相共存域内の温度に予熱されているエレマ炉内にタシマン管を移して、試料をその温度に 5, 10, 15 min の各時間保持後空冷して黒鉛組織を観察した。加熱および冷却曲線は Fig. 1 のとおりである。過共晶試料の溶解には上記のほか、固液共存状態の保持の容易な帯域溶解 (Zone melt) 法を採用した。この装置は 50 mm $\phi \times 1$ m の透明シリカチューブの中央部にアルミナ製ポートにのせた約 30 mm の長さの前記過共晶試料を挿入し、シリカチューブの中央部の外側に捲いてある高周波コイルによつて試料を誘導加熱して溶解するもので、試料が全部溶解してから高周波電流を減少せしめると、試料の両端部から凝固が始まり、この状態に保持すれば試料の中央部は両端の固体部分と接しながら溶融状態を保ち、固液共存温度に保持されることになる。また、帯域溶解装置のシリカチューブ内部は雰囲気調節ができるようにしてあるので、ここでは帯域溶解中の溶解雰囲気は N_2 , Ar. および真空中に於て黒鉛組織におよぼす雰囲気の影響をしらべた。

亜共晶組成の試料の場合にも溶解温度は 1380°C とし、これを Fig. 1 に示すとおり 900°C に予熱されているエレマ炉内に移して 10 min および 30 min 保持した。保持時間を 900°C にしたのは共晶点において晶出した黒鉛が共晶直下の温度に保持されることによつてどのように変化する

a) As cast b) Zone melted in N_2 c) Z. M in Ar d) Z. M in vacuum
Photo. 3. Effect of melting atmosphere to graphite structure of zone melted hypereutectic cast iron. (Unetched, $\times 60$) (3/5)

a) As cast b) 900°C, 10 min W. Q. c) 900°C 30 min W. Q. d) 900°C, 30 min. A. C.

Photo. 4. Microstructure of hypereutectic cast iron. (Unetched, $\times 60$) (3/5)

かをみるためであり、保持時間終了後の試料は水冷して直後の黒鉛組織をしらべ、さらに同一試料を空冷して初析黒鉛の析出状態をしらべた。

3. 実験結果

3.1 過共晶鋳鉄についての実験

この実験に用いた過共晶の純 Fe-C-Si 試料は 1380°C に溶解直後 1200°C まで降温し、この温度に一定時間保持することにより初晶黒鉛が微細な球状になる傾向を示した。一般にキッシュ黒鉛は片状に晶出することが知られているが、固液両相の共存温度に保持すれば黒鉛の微粒化がおこることがわかった。保持時間が長くなると、黒鉛の球状化はいつそう進行した。その状態を Photo. 1 (a)~(d) に示した。(a) は 1380°C から常温まで

徐冷した場合の組織であり、普通の片状黒鉛である。しかるに、これと同一試料を溶解後 1200°C にて 5 min 保持して徐冷すると、(b) にみられるように黒鉛の微粒化がおこった。5 min では片状黒鉛の混入がみられるが、保持時間をさらに永くした場合には、(c) および (d) のとおりほとんど球状黒鉛とみられ、片状のものはきわめて少ないことがわかる。

3.2 帯域溶解法による実験

つぎに帯域溶解装置を用いて前記と同一の過共晶試料を溶解し、固液両相温度の保持をおこなった。ここに用いた帯域溶解装置では、試料の溶解帯の巾が約 30 mm 程度であるので、この実験では試料の全長を 30 mm におさえてまず試料全体を溶解せしめた。溶解中の最高温度は光高温計によつて測温したところ約 1400°C であった。溶解後ただちに高周波電流を減少せしめたところ、試料はその両端部から凝固を開始した。そこで電流を調節して試料の中央部約 10 mm の部分がなお溶融状態を保つようにし、中央部を測温したところ約 1200°C とみられ、固液両相共存域の温度を保持するものとみられた。この状態に 15 min 保持後、高周波電流を徐々に減少させて試料を徐冷せしめ、試料を縦割りにして黒鉛組織の変化をしらべたところ、試料中央部の固液共存域に保持された部位の黒鉛は微細な粒状を呈していた。しかるに同一試料の両端の部位の組織は粗大な片状黒鉛であり、中央部位の黒鉛とは著るしい相異を示していた。Photo. 2(a) は試料端部の片状黒鉛組織にして、(b) は固液両相の境界部、(c) は試料中央部の微細球状組織である。すなわち、帯域溶解法を応用して溶融鋳鉄を固液共存温度に保持した場合にも、黒鉛の球状化の傾向が明らかに示された。

Photo. 2(d) は丸棒の試料の胴横に約 5 mm ϕ の小孔をあけてここに純 Al を埋込み、その近傍を帯域溶解したときに鉄と Al の境界部の Al 側に発生した黒鉛の拡大写真である。この黒鉛は六角形状を呈しているが、この黒鉛の発生位置から考えれば、黒鉛周囲の融液が低融点の Al であるため、鋳鉄中の黒鉛より比較的自由に晶出したものとみることができる。

3.3 溶解雰囲気の影響

帯域溶解装置の溶解室内に N_2 および Ar をそれぞれ通入し、また排気装置により溶解室内を $2 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ に減圧しながら、過共晶組成の前記純 Fe-C-Si 試料を帯域溶解したところ、いずれの溶解雰囲気においても黒鉛は球状にあらわれた。固液共存の帯域溶解時間を 15 min に一定として黒鉛組織を比較すれば、Photo. 3 にみられるように、 N_2 中では球状黒鉛が粗大であり、Ar および真空中では微細球状を呈している。

N_2 中で 1350°C に溶解すると粗大片状黒鉛を発生するが、Ar 中で同様に溶解すると微細な共晶黒鉛組織になることを認めた。 N_2 はおそらく窒化物とくに C との窒化物として片状黒鉛の核作用をなすと考えられるが、

本実験において溶解時間が短い内は低温のためには N_2 の影響はほとんどないとみられる。

3.4 亜共晶鑄鉄についての実験

上記の実験はいずれも過共晶組成に関するものであるが、つきに亜共晶純 Fe-C-Si 試料を用いて、これを 1380°C にて 2~3 min 溶解後、Fig. 1 に示すとおり 900°C にて保持した。 1380°C からそのまま常温まで冷却した場合の組織は Photo. 4(a) にみられるように普通の片状黒鉛であるが、 900°C に 10 min 保持した直後の黒鉛組織を水冷によつてしらべたところ、(b) に示すとりの微細球状黒鉛が得られた。保持時間がさらに長い 30 min の場合の水冷試料によれば、さらに黒鉛の球状化が進行する傾向が見られた。これによれば、溶融鑄鉄を冷却中、共晶黒鉛が発生する共晶点直下の温度に保持することによつて、黒鉛が球状化することがわかる。また 30 min 保持後空冷した場合には Photo. 4(d) にみられるように球状黒鉛のほかに冷却中に初析出したと思われる微細な共晶状黒鉛が混入してあらわれた。亜共晶鑄鉄の組織は一般に(a)に示すような片状の共晶組織であつて、特別の球状化処理を施さない限り、球状黒鉛は得られないが、ここに示すとおり、溶湯から冷却中、共晶直下の 900°C に保持することによつて容易に球状黒鉛組織の鑄鉄が得られることが明らかであつた。

4. 考 察

粗大片状の黒鉛をもつ過共晶鑄鉄を融点直上に短時間溶解し、再び黒鉛が初晶出する 2 相共存温度に一定時間保持すれば球状黒鉛が得られ、また黒鉛の周囲の融液を低融点の Al にかえた場合に黒鉛が六方晶としてあらわれることが認められた。溶解中に黒鉛の浮上がみられた際、浮上黒鉛を採取して検鏡したところ、六角形状の薄片が多く見受けられた。以上のごとく、周囲の状態が黒鉛の自由晶出を妨げないような場合には、黒鉛は球状または六角形状を呈することがわかる。この場合には溶解雰囲気の影響はきわめて少ないものとみられた。亜共晶鑄鉄では黒鉛の晶出は共晶温度であるから、共晶点直下の温度に一時保持することによつて初晶黒鉛と同様の黒鉛球状化の傾向が認められた。共晶黒鉛でも晶出直後の形状は粒状であり、そのままの温度に保持して黒鉛を十分晶出させる場合にはさらに粒状化が進行し、特別の球状化処理を施さない鑄鉄でも、ここにのべる方法により球状黒鉛が得られることがわかつた。

5. 結 言

将来の鑄鉄製品の連続鑄造あるいはダイキャストを考慮して、溶融鑄鉄を固液共存温度付近の低温でしかも一定温度に保持した場合の黒鉛組織をしらべた。その結果を要約すれば、

(1) 過共晶鑄鉄に見られる粗大片状黒鉛はここに示した溶解方法によりきわめて容易に短時間に球状化することを認めた。固液共存状態の保持の容易な帯域溶解法を適用した場合も、溶解雰囲気にかかわりなくほとんど同様の球状黒鉛組織が得られた。

(2) 亜共晶鑄鉄の場合は共晶直下の温度にて一定時間保持することによつて、共晶黒鉛の微細粒化する傾向が認められた。

なお本研究のテーマは東京大学名誉教授田中清治博士

の示唆されたものであり、研究については東京大学教授 佐部高雄博士の指導を受けた。

文 献

- 1) PIWOWARSKY: Stahl u. Eisen, 45 (1925) 35, p. 1455
- 2) PIWOWARSKY: Arch. Eisenhüttenw., (1934), p. 427
- 3) 田中: 鉄と鋼, 27 (1941) 12, p. 932

(228) 鋼中 $MnO-SiO_2$ 系介在物の熱間圧延中における挙動

(18-8 ステンレス鋼中の非金属介在物に関する研究—Ⅲ—)

鉄鋼短期大学

工博 伊佐重輝・〇岩井彦哉・辻野文三

Behavior of Manganese Silicate Inclusions in Steel during Hot-Rolling.

(A study of non-metallic inclusions in 18-8 stainless steel—Ⅲ—)

Dr. Shigeteru Isa, Hikoya Iwai and Bunzo Tsujino.

1. 緒 言

前報に引続き特定の介在物のみを一定量均一に分布含有している粉末冶金法¹⁾を用いて作つた試料鋼片を、一定の条件で熱間圧延し、その間における各介在物の挙動を調べ、機械的性質におよぼす影響に対する基礎的な知見を求めた。なお今回はとくに $MnO-SiO_2$ 系介在物について、おもに圧延温度、介在物粒度と各介在物の変形度、変質の有無などについて検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 各種介在物の実験室的調成準備

本実験に供した $MnO-SiO_2$ 系合成介在物の作成に用いた各酸化物の調成準備の方法のうち、amorphous SiO_2 , α cristobalite, α Al_2O_3 については前報²⁾において述べたので省略し、 MnO についてのみ簡単に述べる。

MnO : 市販特級試薬の $MnCO_3$ を真空中 (10^{-3} mmHg), 500°C で約 25 hr 加熱分解して作成した。X線回折の結果大部分 MnO (Manganosite) であることを確認した。

上述の方法で作成した MnO , amor. SiO_2 および α Al_2O_3 をできるだけ細く粉碎 (325 mesh 以下) し、これを Table 1 に示した各合成介在物の化学組成にしたがつて配合し、成形剤としてホルマリン系樹脂を約 15 %添加してよく混合した後、金型中で 3 t/cm^2 の圧力で成形し真空、 180°C の恒温槽中にて数時間乾燥する。これを Ar プラズマジェット気流中で溶解し空冷する。このようにして得た合成スラグを適当な大きさに破碎し粒度調整 ($105\sim 74\mu$ および $53\sim 44\mu$) した後顕微鏡組織、X線回折、化学分析などによつて同定した。これらの合成スラグの作成に関しては R. KIESSLING, S. BERGH と N. NANGE の報告^{3)~5)}を参考にした。

2.2 圧延用鋼片の作成