第 7 会 場 (性 質 ・ 加 工)

(160) 鋼中に生成するチタン炭化物、窒化物ならびに炭窒化物について

京都大学工学部

工博 盛

利貞・〇時実 正治

山陽特殊製鋼

鳥 谷 徹

Titanium-Carbide, -Nitride and-Carbo
Nitride in Steel.Dr. Tosisada MORI, Masaharu TOKIZANE
and Toru KARASUDANI.

I. 結 言

Ti は鋼中において安定な炭化物ならびに窒化物を形成する元素であり、それらの炭化物や窒化物の形態や挙動あるいは鋼の諸性質におよぼす影響について多くの研究が報告されている。著者の一人はききに平衡状態図を用いた計算¹⁾により鋼中における TiC ならびに TiN の平衡濃度積の算定を行なつたが、その後他の研究者^{2)~5)}によつて実験的にも検討され、鋼中におけるこれらの化合物の熱力学的性質もほぼ明らかにされている。しかしながら鋼中において TiC と TiN は必ずしも単独では存在せず一般に相互に固溶して、いわゆる炭窒化物を形成し、それらの存在状態は鋼の組成や熱処理条件によつて異なるものと考えられるので、本研究においては Fe-Ti-C, Fe-Ti-N 系合金において析出する TiC, TiN について 2, 3 の検討を加えるとともにさらに Fe-Ti-C-N 系合金中に生成する Ti 炭窒化物の挙動について検討した。

II. 試 料

純鉄、金属チタン、黒鉛、窒素ガスを用い真空溶解鋳造法によつて Table 1 に示すごとく組成の Fe-Ti-C, Fe-Ti-N ならびに Fe-Ti-C-N 系試料 5kg 鋼塊を溶製し、約 14mm φ に鍛造して使用した。なお TiN 系の試料 A は Fe-Ti-N 系の試料 N の溶製にあたり溶解時に浴表面に浮上した生成物を採取し、6N-HCl で処理した残渣であり、また TiN 系の試料 B はスポンジチタンをアンモニアで窒化し 1000°C で合成した窒化物である。

III. 実験方法ならびに実験結果

各鋼塊底部より採取した鋳造状態の試片について光学顕微鏡による観察を行なうと Fe-Ti-C 系の試料 C では一次晶粒界に共晶状に灰白色の大型 TiC が多量に析出

しているのが認められた。Fe-Ti-C-N 系の試料 CN ではこのような共晶状の析出相は見られないが、同じく TiC と考えられる灰白色の析出物（主としてオーステナイト粒界に）と TiN ないしは TiN に近い Ti(CN) と考えられる黄色角型の析出物が各所に散在しているのが認められた。また、Fe-Ti-N 系の試料 N においては同様の黄色角型の TiN のみが認められた。

さらにカーボン抽出レプリカ法によつて電子顕微鏡観察を行なつた結果、試料 C および CN ではこれらの析出相の他に TiC あるいは Ti(CN) と考えられる微細な雲状の析出物が認められた。

鍛造材ならびに鍛造後熱処理を行なつた試片について 10% HCl + 5% クエン酸ソーダ水溶液による電解抽出を行ない、抽出残渣の X 線回折結果から析出各相の格子定数を計算した。鍛造材の熱処理時間は、試料が十分平衡に達するように設定するために、試料 C の鍛造材について 1100°C で 1~25 時間の各時間加熱後水冷した試片中の 6N-HCl 不溶性 Ti 量を定量すると Fig. 1 に示すごとく結果を得たので、これより判断して各温度について Table 2 に示すごとく選定した。試料番号に u を付したものは鍛造材について直接平衡熱処理を行なつたものであり、d を付したものはあらかじめ表中の条件による溶体化処理を行なつた後同様の平衡熱処理を行なつ

Fig. 1. Relation between holding time and insoluble titanium at 1100°C in sample C. (As forged specimens)

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

System	Symbol	Ti	C	N	O*	H*	S
Fe-Ti-C	C	0.76	0.201	0.0015	0.0035	0.00017	0.006
Fe-Ti-C-N	CN	0.35	0.105	0.035	0.0038	0.00011	0.007
Fe-Ti-N	N	0.04	0.020	0.027	0.0029	0.00010	0.012
TiN	A	77.2	—	24.00	—	—	—
	B	81.4	—	18.61	—	—	—

* Vacuum fusion method.

Table 2. Heat treatment of forged specimens.

Specimen No.	Heat treatment	
	Solution treatment	Holding temp. and time
35 u	—	1350°C×10hr, W.Q.
35 d	1420°C×2hr, W.Q.	〃
20 u	—	1200°C×15hr, W.Q.
20 d	1300°C×3hr, W.Q.	〃
10 u	—	1100°C×20hr, W.Q.
10 d	1200°C×4hr, W.Q.	〃
00 u	—	1000°C×25hr, W.Q.
00 d	1200°C×4hr, W.Q.	〃

たものである。

電解抽出残渣のX線回折結果から算出した析出相の格子定数は Fig. 2 に示すごとくであり、Fe-Ti-C 系試料ではほとんど純粋な TiC のみが存在し 1350°C の高温においても未溶解の TiC が多量に存在することがわかった。また Fe-Ti-N 系試料では鍛造状態で試料 B の回折結果と全く一致しており、これはほとんど純粋な Ti 窒化物と考えられるがいずれも回折線ピークは多峰型で巾広く、格子定数範囲は TiN よりも小さい側に拡がっている。Fe-Ti-C-N 系試料の場合 1350°C では TiN に少量の TiC が固溶し、純粋な TiC よりかなり小さな格子定数を持つた第 2 の Ti(CN) 相が認められる。さらに 1100°C ではこの第 2 の相はほとんど純粋な TiC になっている。一方前述の第 1 の相は熱処理温度が低くなるにしたがつてわずかに格子定数は小になり、より純粋な TiN に近くなっているが、オーステナイト温度範囲の熱処理ではあまり変化が認められない。これらの結果から Fe-Ti-C-N 系試料において溶鋼中あるいは鋼の凝固過程で大部分の TiN が析出し、その後残余の固溶 Ti が固溶 C および N と結合して TiC あるいは TiC に近い Ti(CN) が析出するものと考えられ、上記の熱処理温度ならびに時間では完全な平衡状態に到達せず、準安定相として前述の 2 相が共存するのではないかと推論される。

Duwez²⁾ は TiC-TiN 2 元系において両者は全率固溶体を形成し、C, N の組成割合によつて格子定数が連続的に変化することを報告している。

Fe-Ti-C 系については各熱処理試片について 6 N-

Fig. 2. Calculated lattice constant of cubic phase in the residues of various specimens.

Fig. 3. Relation between solubility product of [%Ti][%C] and temperature in austenite.

HCl 不溶性 Ti 量を分析し、[Ti], [C] を算出してオーステナイト温度範囲における $\text{TiC} = \text{Ti} + \text{C}$ 反応の平衡濃度積を求めると Fig. 3 に示すごとくになり、これより

$$\log [\% \text{Ti}] [\% \text{C}] = -\frac{10,300}{T} + 5.12$$

を得た。この結果は試料中に含まれる S (=0.006%) がほとんど TiS になっていることを考慮すると多少補正を要するが、従来の計算値¹⁾ならびに実験値²⁾とほぼ良好な一致を示している。

IV. 結 言

(1) 鋼中に生成する TiC は灰白色、TiN は黄色角型の析出物であり、いずれも立方晶 NaCl 型の結晶構造を有するが両者の格子定数はかなり異なる。

(2) TiN は TiC にくらべて熱力学的にかなり安定であり、Fe-Ti-C-N 合金では TiN はほとんど溶鋼中または鋼の凝固過程で析出しオーステナイト中では残余の少量の固溶 N が C とともに Ti と結合して TiC に近い Ti(CN) を形成する。

(3) オーステナイト中における TiC 生成反応の平衡濃度積を求め、従来の計算値ならびに実験値と比較した結果はほぼ良好な一致を示した。オーステナイト中における Ti と C との平衡濃度積の温度関数は次式で与えられる。

$$\log [\% \text{Ti}] [\% \text{C}] = -\frac{10,300}{T} + 5.12$$

文 献

- 1) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 31~38
- 2) 成田貴一: 日本化学雑誌, 80 (1959),

- p. 266~269
 3) 成田貴一: 日本化学雑誌, 77 (1956),
 p. 1536~1539
 4) 成田貴一, 森 憲二: 鉄と鋼, 46 (1960),
 p. 1442~1446
 5) 足立 彰, 水川 清: 大阪大学工学報告, 11
 (1961), p. 351~354
 6) D. DUWEZ, F. ODELL: J. Electrochem.
 Soc., 97 (1950), p. 299~304

(161) 鋼中窒化アルミニウムの挙動に 関する研究

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 武井格道・工博 長島晋一

藤島敏行・○島田春夫・横大路照男

Study on the Behavior of Aluminium
 Nitride in the Steel.

Dr. Tadamichi TAKEI, Dr. Shinichi NAGASHIMA
 Toshiyuki FUJISHIMA, Haruo SHIMADA
 and Teruo YOKOJII.

I. 結 言

鋼中における窒化アルミの挙動についてはすでに数多く検討されているが, 焼き入れ焼き戻しにともなう析出速度やその化学組成に触れたものは比較的少ない。また窒化アルミを抽出分離する方法として電解抽出法²⁾やヨウ素アルコール法³⁾などが報告されているが, その比較検討はおこなわれていない。したがってこれら抽出分離法の比較検討をおこなうと同時に窒化アルミの析出挙動も検討することにした。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

a. 試料の化学組成

実験に供した試料の化学組成を Table 1 にしめす。

b. 試料の熱処理

Table 1 の化学組成をしめす熱延板について焼き入れ, 焼き戻し時の窒化アルミニウムの析出状態を調査するためにつぎのような熱処理をおこなった。

① 焼き戻しにともなう窒化アルミの挙動調査用

1350°C で 20 min 間保定後水冷し, その後 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C および 1200°C で 1 hr および 5 hr 再加熱し水冷。

② 窒化アルミの析出速度調査用

1350°C で 20min 間保定後水冷し, その後 800°C で 10min, 30min, 1 hr, 5 hr 加熱し水冷。

2. 実験方法ならびに結果

(1) 窒化アルミの抽出分離法の検討

① 電解抽出法とヨウ素アルコール溶解法との比較

Table 1 の試料で, 熱処理の異なつた若干数の試料から, 電解抽出用試料およびヨウ素アルコール溶解用削り試料を採取し, おのおの方法で抽出残渣を採取し, その残渣より Al, N の分析をおこない窒化アルミの抽出分離法の検討をおこなつた。なお, その抽出方法はつぎのとおりである。検討結果は Table 2 にしめす通りである。

電解条件

電 解 槽: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

電 解 液: 5%Na-citrate+1.2%KBr で pH 7 のもの

電流密度: 5 mA/cm²

電解時間: 20 hr

ヨウ素アルコール溶解条件

溶 解 液: 12% ヨウ素アルコール溶液

溶解温度: 60±2°C

溶解時間: 4 hr

雰 囲 気: 気高純度アルゴンガス

Table 2 から明らかなように T1 を除いて一般に電解抽出残渣中の N 量の方がヨウ素アルコール溶解残渣中の N 量と比較して若干低目になつている。参考までに T2 について -250 mV vs 水素電極で定電位で電解した残渣中の N 量を調べたところ 0.012 (%) でやはりヨウ素アルコール溶解法に比較して低値になつていた。

② 窒化アルミ抽出分離時のヨウ素アルコール中の微量水分の影響

つぎに本検討のヨウ素アルコール溶解法ではメタノール中に若干水分が含まれている。この微量水分の有無による窒化アルミの抽出分離のされ方の違いを参考までに検討した。その結果を Table 3 にしめす。

Table 3 から明らかなように両者の間ではほとんど差が

Table 1. Chemical composition of samples.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Al (%)	N (%)	Cu (%)
0.18	0.23	0.93	0.011	0.011	—	1.08	0.40	—	0.076	0.016	0.27

Table 2. Comparison between the method of electrolytic isolation and Alcoholic-J₂ method.

Mark	Heat treatment	N as AlN expressed as % of steel (Electrolytic isolation)	N as AlN expressed as % of steel (Alcoholic-J ₂ method)
T 1	700°C×5 hr→W.Q. after 1350°C×20 min→W.Q.	0.013	0.014
T 2	800°C×5 hr→W.Q.	0.014	0.017
T 3	900°C×5 hr→W.Q.	0.009	0.017
T 4	1000°C×1 hr→W.Q.	0.014	0.017
T 5	1000°C×5 hr→W.Q.	0.011	0.017

Table 3. The influence of micro amounts of water in Alcoholic-J₂-solution on determination of AlN.

Heat treatment	N as AlN expressed as % of steel	
	In the case of using normal methanol	In the case of using distilled methanol
500°C×5 hr→W. Q. after 1350°C×20 min→W. Q.	0.009	0.009
600°C×1 hr→W. Q.	0.008	0.008
1200°C×1 hr→W. Q.	0.010	0.011

Table 4. Decomposition of AlN during chlorination.
(Al in the residues expressed as % of steel)

Marks	Chlorinating temp.	No chlorination	200°C	300°C	400°C
	Heat treatment				
C 1	900°C×1 hr→W. Q. after 1350°C×20 min→W. Q.	0.032	0.008	0.006	0.002
C 2	900°C×5 hr→W. Q. after 1350°C×20 min→W. Q.	0.037	0.009	0.007	0.004

認められない。したがって窒化アルミの抽出分離にあたっては微量水分はほとんど影響しないのが認められる。これらの検討結果から窒化アルミを抽出分離する方法として通常のメタノールを使用したヨウ素アルコール溶解法が有効なことがわかった。

③ 塩素処理にともなう窒化アルミの挙動

ヨウ素アルコール溶解法では窒化アルミ以外にアルミ系酸化物も同時に抽出分離されてくる⁴⁾。この酸化物としての Al 量は以上の実験からでは判然としない。報文⁵⁾によればアルミ系酸化物は塩素化時、400°C の高温でも分解しないと報告されている。他方窒化アルミも Al 量が 0.12~0.20%, N 量が 0.01~0.02% の場合、塩素化で分解しにくいと報告されている⁶⁾。しかし今回のように Al 量 0.05~0.10%, N 量 0.01~0.02% のものについては、いまだ報告されていない。したがってこの場合窒化アルミがどの程度の塩素化温度で分解するかを検討し、あわせて酸化物としての Al 量を求めることにした。このため Table 1 の試料のヨウ素アルコール溶解残渣を 200°C、300°C、400°C の各温度で 3 hr 塩素化処理後、800°C で 2 hr 昇華し、その残渣中の Al 量を定量し、塩素処理にともなう窒化アルミの挙動を調査した。その結果を Table 4 にしめす。

Table 4 より塩素処理温度の上昇につれて Al 量が減少しているのが認められる。前記のようにアルミ系酸化物は 400°C の塩素化でも分解しない。したがって 200°C から 400°C まで温度を上昇させたさいに分解したものは窒化アルミと考えられる。なお 400°C の場合について C1 と C2 を比較すると C2 の場合の方が Al 量が多い。塩素処理していない場合も C2 の方が多いのでこの 400°C では窒化アルミの一部が分解せずに残っていることが考えられる。この点を検討するために熱処理が異なり窒化アルミ量の少ないものについて 400°C で塩素化した残渣中の Al 量を求めたところすべて 0.002% であった。したがって Table 4 の C2 の 400°C 塩素化の場合の Al 量には本分解の窒化アルミも含まれているように思われる。また以上の検討結果から 0.002% の Al は酸素と結合していることが推定される。

Fig. 1. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering temperature.

(2) 熱処理にともなう窒化アルミの挙動

以上の検討結果から窒化アルミは電解抽出法よりもヨウ素アルコール法の方が多く抽出分離されることがわかった。したがって今回その挙動をヨウ素アルコール溶解法で調査した。すなわち Table 1 の試料から既述の熱履歴を得たものをヨウ素アルコール溶解法で溶解し、その残渣中の Al、N を分析し、熱処理にともなう窒化アルミの挙動、および窒化アルミの析出速度を調査した。これらの調査結果を Fig. 1~Fig. 3 にしめす。

Fig. 1, 2 から明らかなように 1350°C で 20min 溶体化処理して水冷後焼き戻した場合、500°C~1200°C の間のすべての実験温度範囲で窒化アルミが析出し 800°C~1000°C の間にゆるやかな極大のあるのが認められる。Fig. 3 より 800°C に焼き戻した場合は 10min 保定で

Fig. 2. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering temperature.

Fig. 3. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering time.

鋼中のNがすべて残渣中に認められており保定時間が長くなつても変化していないが Al 量は保定時間とともにゆるやかに増大しているのが認められる。この結果から 800°C で焼き戻した場合には 10min 以内で窒化アルミの析出はほとんど完了し、それ以上長く保定した場合には析出した窒化アルミに Al が拡散してくるものと推定

される。つぎに Fig. 1, 3 から 明らかなように酸化アルミとしての Al 量 0.002% を差し引くと、NとAlとの比率が化学量論的な AlN の比率と異なっているが認められ、一般には Al の方がNに比較して AlNの比よりも小さくなっている。これに対して Fig. 2 から明らかなように 800°C~1000°C で 5 hr 焼き戻した場合に Al と N との比率が AlN の化学量論的な比に近くなっている。また Fig. 3, 4 より一般に析出開始の初期では Al と N の比が AlN に相当するものより低目になっているようなものも認められている。

III. 結 言

窒素の高い鋼の中の窒化アルミを地鉄から抽出分離する方法ならびに熱処理にともなう窒化アルミの挙動を検討した結果つぎのことがわかった。

(1) ヨウ素アルコール法と電解抽出法で窒化アルミの抽出分離法を検討した結果、ヨウ素アルコール法の方が窒化アルミを多量に抽出分離できることがわかった。

(2) 1350°C で 20min 溶体化処理して水冷後焼き戻した場合、500°C~1200°C の間のすべての実験温度範囲で窒化アルミが析出し 800°C~1000°C の間にゆるやかな極大がある。

(3) 800°C に焼き戻した場合の窒化アルミの析出速度を検討した。その結果、鋼中Nは 10min 以内ではほぼ100% 窒化アルミとして析出していた。

(4) 抽出分離した窒化アルミの化学組成を調査した結果、焼き戻し時間の長くなるにつれて AlN の化学量論的な比に近くなっているのが認められた。

文 献

- 1) P. KÖNIG, W. SCHOLZ, H. ULMER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), S. 541~546
- 2) 前川, 中川, 岩田, 藤森: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 634~636
- 3) E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S. 587
- 4) 瀬川他: 八幡技研研究報告 (1962)
- 5) W. KOCH, O. GAUTSCH: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), S. 724
- 6) E. PIPER, H. HAGEDORN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S. 355

66815-42824-141221
162-227-501221

(162) 鋼中硫化物の組成におよぼす熱処理の影響

北海道大学工学部

工博 松原 嘉市・笠松 紀男

The Influence of Heat-Treatment on the Composition of Sulfide Inclusions in Steel.

Dr. Kaichi MATSUBARA and Norio KASAMATSU.

I. 緒 言

先にわれわれは鋼中硫化物の研究の一環として大型鋼塊中の硫化物を調査分類してその同定を行なつたさい、硫化物周囲約 20 μ がマンガン不足の状態にあることを観察して、比較的マンガン含量の少ない硫化物中の鉄が鋼中のマンガンを置換して、マンガンの多い硫化物に変化することを明らかにした¹⁾。本報告は以上に関連して

Table 1. Chemical composition of ingot. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
0.28	0.30	0.56	0.016	0.057	0.15	2.99	0.07	0.49	0.09

Table 2. Heat treatment of specimen.

Specimen	Heat treatment
I	1405°C×30min→F. C.→ 1000°C×30min→W. Q.
Ⅱ	1405°C×30min→F. C.→ 1000°C×30min→W. Q. 870°C×60min→W. Q.
Ⅲ	870°C×120min→W. Q.

鍛造加工したもの、これをさらに熱処理加工したものについての硫化物組成および周囲の元素濃度分布を測定して、熱処理加工が硫化物構成元素におよぼす影響について研究したものである。

II. 試料と実験方法

実験に供した試料は 6 t 塩基性電気炉で溶製した Ni-Mo-V 鋼を 1.5 t 鋼塊に鋳造し、それを据込後、鍛造比 1.4 に鍛造して 210×210mm 断面のビレットにした。その分析値を Table 1 に示す。ビレットは表層皮剥き後、鍛造方向に沿って 14×14×65mm の試片を切出し、硫化物を析出させるため、および析出硫化物安定化のため Table 2 に示す熱処理を行なった。熱処理にはアルゴン雰囲気炭化珪素炉と鉛浴炉を使用した。熱処理後 10×10×60mm に機削りして鍛造方向に垂直な面から検鏡試料を採取した。

試料は試薬による腐食を行なわず研磨仕上の状態で検鏡、分析した。高温加熱した試料 I、Ⅱ 中には比較的球状の 20~30 μ 径の硫化物のほかに大型不定形の硫化物、粒界に位置する連鎖状の長大な硫化物が存在したが、鍛造試料Ⅲにはこのような大きな硫化物が観察されず、硫化物の大きさが大体同一のものについて比較するため試料 I、Ⅱ 中の大きな硫化物を研究対象から外した。

X線マイクロアナライザー (JXA-304) による測定条件は次の通りである。

加速電圧: 25 kV, 試料吸収電流: 0.30~0.32 μA,

分光結晶: 雲母 (S, Mo), 水晶 (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, V), 検出器: ガスフロー比例計数管, 標準試料: 純金属

III. 実験結果

試料 I およびⅡに観察される硫化物はその色相から dark orange と violet gray に大別されるが、おのこの硫化物の反射度はまちまちである。試料Ⅲにみられる硫化物の色相は試料 I、Ⅱの violet gray よりも暗い dove gray である。これら各色相の代表的な例についての分析結果を Table 3 に示す。試料 I とⅡの間には検鏡による形状、分布、色について明確な差違が認められず、また X 線マイクロアナライザーによる分析結果もほぼ同一であつた。すなわち高温加熱後の焼準処理 (870°C×60min) のみでは鋼中の硫化物にほとんど影響を与えぬことが知れた。

以下簡単のため試料Ⅲとの比較において試料 I の結果を用いる。SK_a の強度を比較すると試料 I、Ⅲの各色相ともほぼ同じであるが、MnK_a の強度は試料Ⅲの dove gray 相が最も強く、これを 100 とすると試料 I の violet gray 相は 80, dark orange 相は 54 となる。一方 FeK_a の強度は MnK_a と逆の関係にあつて試料Ⅲの dove gray 相で最も弱く、これを 100 とすると試料 I の violet gray 相は 620, dark orange 相は 1400 となつている。VK_a, CrK_a, CuK_a も試料 I の violet gray 相, dark orange 相に対しては FeK_a と同じ傾向にあるが、試料Ⅲの dove gray 相においては CrK_a, CuK_a は計測されず、VK_a は中心部では零であつたが内表面でわずかに計測された。NiK_a, MoL_a は試料 I、Ⅲのいずれの相にも認め得なかつた。本実験に用いたような 0.15%Cu を含む鋼の硫化物中に Cu が検出されたことは予想しないところであつた。なお、試料 I、Ⅲを通じて各色相とも相対的に反射度の高い硫化物において Fe, V, Cr, Cu が多く Mn が少なかつた。また純金属との強度比を近似的に重量比とすると、試料Ⅲの dove gray 相では Mn 58.9%, Fe 1.9% となり、Fe をわずかに固溶した (Mn-Fe)S であることがわかつた。

以上のように鍛造試料Ⅲに較べ高温加熱した試料 I の硫化物は Mn が少なく Fe, Cr, V が多く、試料 I のなかでも dark orange 相のほうが violet gray 相より Mn が少なく Fe, Cr, V が多いことが知れた。また試料Ⅲ dove gray 相は Fe を少量固溶して他の元素をほとんど含まない (Mn-Fe)S であつた。

Table 3. Result of X-ray microanalysis.

Wave length	Specimen I				Specimen Ⅱ				Specimen Ⅲ	
	Dark orange		Violet gray		Dark orange		Violet gray		Dove gray	
	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)
SK _a	191	—	187	—	186	—	190	—	185	—
MnK _a	302	31.7	451	47.3	311	32.6	447	46.9	561	58.9
VK _a	19.5	—	4.2	—	19.0	—	5.0	—	0~3.9	—
CrK _a	8.0	0.9	3.7	0.4	8.3	0.9	3.9	0.4	—	—
FeK _a	266	27.3	117	12.0	253	26.0	112	11.5	18.9	1.9
CuK _a	5.0	0.6	1.0	0.1	5.0	0.6	1.0	0.1	—	—

Fig. 1. Distribution of Mn and V concentration around Dark orange sulfide inclusion in specimen I.

Fig. 2. Distribution of Mn and V concentration around Violet gray sulfide inclusion in specimen I.

Fig. 3. Distribution of Mn and V concentration around Dove gray sulfide inclusion in specimen II.

Fig. 4. Distribution of Cr and Cu concentration around Violet gray sulfide inclusion in specimen I.

Fig. 5. Distribution of Cr and Cu concentration around Dove gray sulfide inclusion in specimen III.

硫化物周囲の元素濃度分布は 1.5μ 以下に絞った電子線束で $10\mu/\text{min}$ の速度で線走査して記録した。これを Fig. 1～5 に示す。Fig. 1, 2 によれば Mn の濃度分布は試料 I の各色相とも硫化物の約 $20\sim 40\mu$ 前方より下りはじめ、硫化物表面直前で極小となっており、その差は $3\sim 5 \times 10^3 \text{ cpm}$ である。一方試料 II ではわずかの濃度勾配を示す例もあつたが、大多数の硫化物周囲では Fig. 3 にみるように Mn の濃度勾配はなかつた。V は試料 I, II とも硫化物周囲の地中に濃度差はないが、試料 II の硫化物内で内表面に濃縮していた (Fig. 3)。Fe, S, Cu, Cr では試料 I, II ともにその濃度差を認めることはできなかった (Fig. 4, 5)。すなわち高温加熱した試料 I では鍛造鋼塊と同じように硫化物周囲の地中に Mn の濃度勾配があつたが、鍛造状態の試料 II では濃度勾配はなかつた。Mn 以外の元素は試料 I, II を問わず濃度差はなかつた。

以上の結果から高温加熱された試料 I の硫化物周囲の Mn 濃度勾配の存在が硫化物中の Mn 増加の過程にあることを示した。一方鍛造試料 II の硫化物は試料 I の硫化物に較べて Mn の量は多く、Fe を少量固溶して他の元素をほとんど含まない $(\text{Mn}\cdot\text{Fe})\text{S}$ であり、またその周囲に Mn の濃度勾配がみられないことから MnS が安定相であると思われる。このような現象は鋼中の Mn と硫化物中の Fe とが置換することは WHITELEY²⁾, URBAN³⁾ らによつて推論されており、同様に硫化物中の V, Cr も鍛造鋼において減少していることは硫化物形成傾向から予想されることである。鍛造試料 II で V が硫化物の中心部に存在せず、内表面にのみ濃縮していることについては検討中である。

IV. 結 言

鋼中硫化物構成元素におよぼす熱処理の影響について X 線マイクロアナライザーによつて研究した。鍛造鋼中に介在する硫化物は Fe を少量固溶して、ほかの元素をほとんど含まない $(\text{Mn}\cdot\text{Fe})\text{S}$ である。鍛造後 1405°C に加熱して 1000°C まで徐冷したものは、鍛造鋼において約 60% 含まれていた Mn が $32\sim 47\%$ に減少し、ほぼこれに見合う量の Fe が増加して、ほかに V, Cr, Cu も少量固溶している。高温加熱した鋼中の硫化物は冷却中に Mn が増加しつつある。高温加熱後の焼準処理のみでは鋼中硫化物の組成にほとんど影響をおよぼさない。

文 献

- 1) 松原: 鋼中非金属介在物協議会資料 (昭和38年)
- 2) J. H. WHITELEY: Iron & Steel Inst. Spec. Rep., (1937), No. 16
- 3) S. F. URBAN, J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 23 (1935)
- 4) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 7 (1963)

(163) 鋼におよぼすランタンの影響

(鋼中の特殊元素に関する研究-V)

神戸製鋼所, 中央研究所

成田貴一・○宮本 醇・高橋栄治

Effect of Lanthanum on Steel.

(Study on special elements in steel-V)

Kiichi NARITA, Atsushi MIYAMOTO
and Eiji TAKAHASHI.

I. 結 言 7P2016~2013

この研究は鋼中の特殊元素に関する研究の一環として、まず稀土類元素として La をとりあげ、鋼の基本的性質におよぼす影響について二、三の実験を行ない、鋼中における La の化学冶金学的挙動を調べたものである。

II. 供 試 材

100 KVA 塩基性高周波誘導溶解炉 (マグネシヤ・ライニング) を用い、炭素鋼を対象として精製鋼を融解し、これに Fe-Mn および Fe-Si を加えて中炭素鋼溶鋼を溶製したのち、La を Fe-La 合金の形で添加し、50 または 100 kg 容量の丸型鋳型に鋳込んだ。以上のようにして溶製した鋳塊を型抜したのち、縦方向ならびに横方向に切断し、マクロ腐食組織、サルファー・プリント組織、微細組織、成分偏析、非金属介在物などの調査に供し、一部を鍛伸して化学分析、材力的試験などに供した。

供試材の一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。

III. 実験結果および考察

1. マクロ腐食組織

鋳塊の縦断面および横断面のマクロ腐食組織を示すと Photo. 1 のとおりである。La 量の比較的に少ない鋳塊 No. 2 および No. 3 にはほとんど収縮孔は認められないが、比較

的に La 量の多い鋳塊 No. 4 および No. 5 にはかなり顕著な収縮孔が認められ、その程度は La 量の多い鋳塊ほど著しい。また La 量が増加するにしたがつて柱状晶は細くなっている。

2. サルファー・プリント組織

鋳塊のサルファー・プリント組織を調べた結果によれば、La を添加するとサルファー・プリントにおける感度が低下し、鋳塊 No. 4 および No. 5 ではサルファー・プリント組織がほとんど現れない。前掲 Table 1 に示したように各供試材中の S 量はほぼ同じであり、したがってサルファー・プリントにおける不感性は La の添加により酸にとけにくい硫化物となつたためであると考えられる。

3. 微細組織

鋳塊より試料を切出し光学顕微鏡の組織を観察した結果、La 量の少ない試料 No. 2 および No. 3 の組織は La を含まない試料の組織とほぼ同様であるが、比較的に La の多い試料 No. 4 および No. 5 にはパーライト組織の減少が認められる。これは La が C の拡散を抑制するあるいは C と結合して炭化物を形成するため、 Fe_3C として析出すべき C 量が減少する結果であると考えられる。

4. 鋳塊内における成分元素の偏析

Photo. 1. Effect of lanthanum on macro-etched structure of steel ingot.

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	N	O	La*	La added
No. 1	0.28	0.36	0.65	0.007	0.011	0.006	0.012	—	—
No. 2	0.29	0.35	0.68	0.007	0.008	0.007	0.008	0.035	0.05
No. 3	0.31	0.38	0.67	0.006	0.009	0.006	0.014	0.070	0.11
No. 4	0.27	0.40	0.70	0.006	0.010	0.007	0.018	0.315	0.53
No. 5	0.27	0.43	0.71	0.007	0.008	0.007	0.026	0.896	1.80

Note: No. 1, 2 and 3 are forged materials from 50 kg steel ingot, and No. 4 and No. 5 are from 100 kg steel ingot.

(* By courtesy of SANTOKU Metal Industry CO. LTD.)

Photo. 2. Autoradiograph on the surface of longitudinal section of steel ingot containing lanthanum.

前記のように La は O, S, C, N などの非金属元素に対する親和力が非常に強いので, La を添加した場合には, 酸化物, 硫化物などが析出し, 鑄塊内部で偏析することが考えられる。そこで鑄塊内部におけるこれらの諸元素の偏析状況を調べた結果, 鑄塊内における N の偏析は本実験の範囲内においてほとんど認められないが, O, S および C の偏析傾向はやや大きいことを認めた。

一方鑄塊内における La の偏析を調べるため, 鑄塊の縦断面についてオートラジオグラフィーを試みた結果によれば, 鑄塊内において La はかなりいちじるしく偏析しており, その偏析傾向は O, S ならびに C の偏析傾向とほぼ対応していることを認めた。参考までにその 1 例を Photo. 2 に示す。

5. 非金属介在物

前記 Table 1 に示したように La を添加すると供試材中の O 量はいつたん減少するが, 鋼中の La 量の増加とともに漸次 O 量も増加する傾向のあること, また温硝酸法による酸化物系介在物の定量結果によれば, La 添加量が多くなるにしたがって供試材中の Al_2O_3 および SiO_2 成分が減少するという事実より, 溶鋼中において La の酸化物の析出が考えられる。また前述のように La 鋼のサルファー・プリント組織より稀酸にとけがたい化学的に安定な La の硫化物の析出, あるいは微細組織中のパーライトが減少するという事実より, 溶鋼の凝固過程において La 炭化物の析出が考えられる。ところが La の酸化物, 硫化物, 炭化物あるいは窒化物などはいずれも溶鋼温度以上の融点を有しており, また後述のように酸化物や硫化物は溶鋼中におけるそれらの平衡濃度積がきわめて小さいので, これら化合物が非金属介在物として析出する場合には B 型および C 型介在物を形成するも

のと考えられる。もちろん La 量が多くなれば溶鋼の凝固過程において金属間化合物の析出することも予想される。事実, 本実験供試材中には微細な B 型および C 型介在物が多く認められるが, その反面 La 添加量の増加とともに共晶状介在物の増加する傾向がある。光学顕微鏡による腐食試験, 制限視野電子線回折, X 線回折などの結果によれば, 前者の介在物は主として La_2O_3 , $La_2O_3-Al_2O_3$, $La_2(O, S)_3$, Al_2O_3 であり, 後者の共晶状介在物は主として La_2O_3 , $La_2(O, S)_3$, または Al_2O_3 の結晶をともなつたガラス状硅酸塩あるいは不定形状の硫化物であり, 鍛造または圧延加工によつてこれらの介在物の可塑性成分は加工方向に塑性変形する。

なお前記のように温硝酸法によつて酸化物系介在物を定量した場合, 供試材中の La 量の増加とともに Al_2O_3 および SiO_2 成分がかなり減少するという事実は, La の添加によつて La の酸化物を生成したり, あるいは既成の酸化物が La によつて一部還元されて La_2O_3 などの La 酸化物を含む複雑な酸化物を生成する結果であると考えられる。また各供試材について JIS 法に準拠して清浄度測定をおこなつた結果によれば, 鑄塊においても鍛伸材においても La 量が増加するにつれて清浄度はかなりわるくなること認めた。

6. オーステナイト結晶粒度

各供試材について真空腐食法によりオーステナイト組織を現出させ, 結晶粒度の測定をおこなつた結果によれば, 比較的に La 量の多い供試材ではオーステナイト結晶粒は若干細化される傾向があるが, La 量の少ない供試材 No. 2 および No. 3 ではほとんど微細化現象は認められない。

7. 鍛造加工性

La の比較的に少ない鑄塊 No. 2 および No. 3 は La を含まない鑄塊と同様に $850 \sim 1100^\circ C$ で鍛造することができるが, La の比較的多い鑄塊 No. 4 および No. 5 では鍛造加工性がいちじるしく劣化し, いずれの鑄塊とも割れを誘発して鍛造が不可能であつた。

8. 材力の性質

鍛伸材 (減面率約 10) を $880^\circ C$ で 1 hr 加熱したのち空冷し, 引張り試験, 衝撃試験ならびに硬度測定をおこなつた結果を示すと Table 2 のとおりであり, La は合金元素として鋼の材力の性質の改善にはほとんど効果のないことがわかる。

9. 鑄塊肌

溶鋼の流動性と密接な関連のある鑄塊の表面状態を

Table 2. Effect of lanthanum on mechanical properties of steel material.

Specimen No.	Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Hardness (H _B)	Charpy impact value (kg·m/cm ²)
No. 1 (La: None)	36	54	32.4	62	147	14.8
	37	55	35.2	61	150	15.5
No. 2 (La: 0.035%)	35	55	34.0	61	150	14.8
	36	55	33.2	61	150	13.8
No. 3 (La: 0.070%)	37	56	32.4	60	152	12.5
	36	55	34.0	60	153	14.1
						13.8

Fig. 1. Deoxidation diagram for lanthanum, cerium and uranium in liquid iron at 1600°C.

(* Calcd. by O. Kubaschewsky's data on heat of formation of CeS.)

Fig. 2. Desulfurization diagram for lanthanum, cerium and uranium in liquid iron at 1600°C.

りあげ、これにおよぼす La の影響を調べた。La 量が比較的少ない鑄塊 No.2 および No.3 は La を含まない鑄塊の表面肌と左程大きな相異は認められないが、La 量の比較的が多い鑄塊 No.4 および No.5 の表面肌は非常に悪く、横じわならびに捲込み欠陥がかなり認められた。しかしながら溶鋼の流動性は溶鋼の化学反応性とくに酸化速度、溶鋼中に懸濁する介在物の質ならびにその量、表面被膜形成の程度などにかかなり大きく支配

されるので、本実験におけるがごとく小規模の溶解においてはこのような影響の方が大きく、したがって溶鋼の流動性、ひいてはその鑄塊肌におよぼす La の影響を本実験結果より知ることはできなかった。

以上の実験結果より明らかなごとく、La は U の場合と同様に実際上合金元素として鋼の材質改善には左程大きな意義を有していない。ところが La は U と同様に O および S に対する親和力が比較的に強く、たとえば G. KINNE¹⁾らの熱力学的検討結果によれば、溶鋼中における La と O との反応の平衡恒数は (2) 式で示される。

$$\log K' = [\% \text{La}]^2 [\% \text{O}]^3 = -77,300/T + 20 \cdot 79 \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式より 1,600°C の溶鉄中における [%La] と [%O] との関係を求めて図示すると Fig. 1 のとおりである。

また成田、小山³⁾らの熱力学的検討結果によれば、溶鉄中における La と S との反応の平衡恒数は (4) 式で示され、

$$\log K' = [\% \text{La}]^2 [\% \text{S}]^3 = -42,300/18 \cdot 2 \dots\dots\dots (4)$$

1,600°C の溶鉄中における [%La] と [%S] との関係は Fig. 2 で表わされる。

すなわち La は O, S などに対する親和力が非常に強いので製鋼上溶鋼の脱酸あるいは脱硫剤としてかなり重要な意義を有していることがわかる。一般に熱間加工性を改善し、鋼材の歩留りと品質向上をはかる目的で稀土類元素による溶鋼処理が広くおこなわれているが、これは主として稀土類元素が以上に述べたように O, S などの非金属元素と反応しやく、溶鋼の強力なる脱酸剤あるいは脱硫剤として作用する結果であると考えられる。なおこのような溶鋼の清浄化剤として La が周期律表上第 2 稀土類元素群に属する元素、たとえば U と異なるのはさきに述べたように脱酸、脱硫生成物の比重が U の酸化物あるいは硫化物よりも小さく、溶鋼より比較的に浮上分離しやすいことであり、したがって La 処理鋼の場合は U 処理鋼に認められるように化合物が鑄塊の底部に沈積し、偏析するというような現象は認められない。

文 献

- 1) G. KINNE, A. F. VISCHKAREW, V. I. YAVOISKI: *НЗВ, Вуз. уерная, Металлургия*, (1962), No.9
- 2) "Basic Open Hearth Steel Making" Physical Chemistry of Steel Making Committee, A. I. M. E., 1951
- 3) 成田, 小山: 学振第 24 委員会, 稀土類元素の鑄物に対する影響, 分科会提出資料 (昭和 38 年 12 月)
- 4) 成田, 小山: 学振第 122 委員会, ウラン鋼特別研究会 第 11 回会議資料, No.48 (昭和 38 年)