第70回(秋季)講演大会講演論文集(Ⅱ)*

Technical Papers (Part Ⅱ) for the 70th Grand Lecture Meeting
of The Iron and Steel Institute of Japan.

第 5 会 場 (性質・試験・熱処理)

(106) 純鉄の脱酸, 脱硫におよぼす
Misch Metal の影響

(純鉄の研究—Ⅶ)

早稲田大学理工学部

工博 草川 隆次・○大谷 利勝

The Role of Misch Metal as Deoxidizing and Desulfurizing Agents in Pure Iron.

(Study of pure iron—Ⅶ)

Dr. Takaji KUSAKAWA and Toshikatsu ÔTANI.

1. 緒 言

純鉄の脱酸剤には第Ⅱ報¹⁾でのべたように各種のものがある。本報では Ce を主成分とする misch metal についてその効果を調べた。純鉄の脱酸においては、なるべく脱酸剤元素が鉄中に歩留らずに脱酸することが好ましい場合が多い²⁾。Ce は歩留りが低いことが知られている。そこで大気中および真空中における脱酸を行なつて他の脱酸剤と比較しながらその効果を検討した。

また Ce には脱硫効果もあるので^{3,4)}、純鉄中の微量硫黄についてその効果を調べた。

鋼の機械的性質を改良するために Ce および misch metal が添加される場合がある。純鉄は微量元素によつて著しく機械的性質が変化することがあり、misch metal についてもその影響を調べるために、大気中および真空中で添加して機械的性質の検討を行なつた。

2. 実験方法, 実験結果および考察

2.1 試料調製

純鉄には各種のものがあるが⁵⁾、本実験では転炉によ

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	Si	Mn	P	S
0.015	0.006	0.02	0.008	0.013

Table 2. Chemical composition of misch metal. (%)

Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm
4.6	24.0	45.3	6.2	13.7	4.6

* 講演論文原稿受付日: 昭和 40 年 5 月 17 日

り製造された純鉄を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。また添加した misch metal の化学組成を、Table 2 に示す。

1) 大気溶解-取鍋脱酸

10kg の純鉄を高周波電気炉によりマグネシアるつば中で溶解した。これをマグネシアライニングした取鍋に受け、misch metal を添加した後約 10sec 保持して、定盤の上に純鉄の板を敷いた鑄鉄鑄型⁶⁾に注入した。misch metal の添加量は 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0% とした。出湯温度は 1650°~1670°C、注入温度は 1570°~1600°C とした。

2) 真空溶解-炉内脱酸

真空高周波電気炉により 15kg の純鉄をマグネシアるつば中で溶解し⁷⁾、溶落後 10min 8~20×10⁻³mmHg 下で真空処理を行なつた後、misch metal を炉内で添加した。添加後 2min 保持した後、定盤の上に純鉄の板を敷いた鑄型に注入した。真空処理温度、misch metal 添加時の温度、出湯温度はいずれも 1590°~1610°C とした。misch metal の添加量は大気溶解の場合と同様である。misch metal の添加により炉内真空度は 8~20×10⁻³mmHg から 1~4×10⁻²mmHg に下がるが、この度合は Ca および Mg の場合⁸⁾に比較するとはるかに小である。

2.2 脱酸効果

インゴットを上から約 1/4 のところで切断し、この面を外周より約 1/3 中心に入つた位置より分析試料を採取した。これについて Ce および酸素の分析を行なつた。その結果、真空溶解後 1.0% の misch metal を炉内で添加した試料が Ce=0.032% となり、他の試料はいずれも微量であり定量的に求めることはできなかった。Fig. 1 に misch metal の添加量と酸素量の関係を示す。

大気溶解後取鍋脱酸を行なつた場合は Ce の歩留りも低く、酸素量もかなり高い。この原因としては添加前の酸素量が高いこと、Ce は酸素との affinity が大であり大気中の酸素と反応しやすいことなどがある。また取鍋添加で添加後の保持時間が短いため脱酸反応が十分進行しなかつたことも考えられる。

真空溶解後炉内脱酸を行なつた場合は脱酸効果も大であり、1.0% の添加により酸素量は 19ppm に下つている。同一添加量について比較すると酸素量は Ti⁹⁾、Ca-Si 添加の場合より少し高く、Fe-Si-Mg 添加の場合より低い。1.0% 添加の場合、Ce の分析値と酸素量の関係

Fig. 1. Relation between misch metal and oxygen in pure iron.

をみると, Ce は他の脱酸剤²⁾⁷⁾⁸⁾の同一分析値に比して著しく酸素量が低い。すなわち脱酸効果が大きく鉄中に歩留量が小である。Ce の歩留りは著しく低い脱酸が Ce のみによると仮定して Ce の脱酸相当量を求めると次のようになる。すなわち, Fig. 1 の酸素量から Ce の脱酸生成物を CeO_2 として求めると $\text{Ce}=0.221\%$ となる。misch metal 1.0% 中の Ce は Table 2 により 0.453% であるから Ce の約 50% が脱酸に用いられたことになる。これ以外に後にのべるように脱硫作用もあるので蒸発その他による損失は Ca, Mg の場合²⁾よりはるかに小である。これは炉内真空度測定結果とも一致する。

2.3 非金属介在物

インゴットを 10:1 に鍛造した後, JIS 法に基いて非金属介在物検査を行なった。その結果を Table 3 に示す。また非金属介在物の写真の一例を Photo. 1 に示す。

a) air melt-ladle addition. b) vacuum melt-furnace addition.
($\times 400(4/5)$, 5% nital-etched, forging ratio 10:1)

Photo. 1. Typical non-metallic inclusions in misch metal-deoxidized pure iron.

Table 3. Cleanliness of pure iron deoxidized by misch metal. pure iron (%) JIS.

	misch metal added %	d A _{60×400}	d B _{60×400}	d C _{60×400}
under air	0.1	0.029	0.000	0.845
	0.2	0.075	0.000	0.837
	0.3	0.017	0.000	1.254
	0.5	0.029	0.004	0.833
	1.0	0.025	0.075	0.416
under vacuum	0.1	0.000	0.000	0.216
	0.2	0.046	0.000	0.125
	0.3	0.067	0.000	0.108
	0.5	0.075	0.000	0.071
	1.0	0.038	0.000	0.025

大気溶解後取鍋脱酸した場合は酸化物が大部分であり, Photo. 1 に示すような大型の非金属介在物が多い。これは 0.3% 添加の場合が最も形が大きく, 点算法による値も最大となつた。添加量を増加させると形は小さくなり, 清浄度も向上する。

真空溶解後炉内脱酸した場合は大気中の場合に比して著しく清浄度は向上する。また Photo. 1 に示すように形状も小さくなる。添加量を増すと酸化物は減少するが硫化物はあまり減少しない。大気溶解の場合に比して硫化物のしめる割合が増加する。

2.4 脱硫効果

Ce および酸素の場合と同様の位置より採取した試料について硫黄の分析を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。

大気溶解後取鍋添加を行なった場合はほとんど脱硫されていない。これは酸素の場合にのべたように Ce の歩留りが低いこと, 保持時間の関係で反応が十分進行しなかつたためと考えられる。

真空溶解後炉内添加を行なった場合は添加量が 0.2% 以下では脱硫効果が認められない。0.3% 以上添加したものについては脱硫効果がみられる。1.0% 添加の場合の $[\% \text{Ce}] \cdot [\% \text{S}]$ の値を, 他の研究者の値と比較して Table 4 に示す。実験方法が異なるため一概に比較する

ことは困難であるが, 本実験の値は Singleton の値の範囲内にある。

2.5 窒素量

Rare Earth Metal の窒化物の分析には問題点が多いので⁹⁾, 水蒸気蒸留法により sol. [N] のみを求めた。試料採取位置は酸素の場合と同様である。その結果を Table 5 に示す。これによると

Fig. 2. Effect of misch metal on the desulfurizing of pure iron.

Table 4. Value of $[\%Ce] \cdot [\%S]$ in iron at 1600°C .

$[\%Ce] \cdot [\%S]$	remarks
$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	F. C. Langenberg and J. Chipman ⁴⁾
$(0.1 \sim 1.0) \times 10^{-3}$	R. H. Singleton ³⁾
0.25×10^{-3}	this investigation

Table 5. Soluble nitrogen of misch metal-added pure iron. (%)

misch metal added (%)	sol. [N]	
	under air	under vacuum
0	0.0062	0.0054
0.1	0.0065	0.0060
0.2	0.0058	0.0048
0.3	0.0070	0.0051
0.5	0.0059	0.0052
1.0	0.0060	0.0047

真空中の方が大気中よりもわずかに低くなっているが misch metal による効果はほとんど認められない。

2.6 機械的性質

インゴットを 10:1 に鍛造後, $940^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ の焼なましを行なった試料について JIS 4 号変形 ($d=10\text{mm}$ ϕ) 試験片による引張試験と JIS 法によるフェライト粒度測定を行なった。その結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

大気溶解後取鍋添加したものは, misch metal の添加量が増すにつれて結晶粒度が大きくなるのみで他はほとんど変化しない。

Fig. 3. Effect of misch metal on the mechanical properties of air melted pure iron. (annealed $940^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$) Fig. 4. Effect of misch metal on the mechanical properties of vacuum melted pure iron. (annealed $940^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$)

真空中溶解後炉内添加したものは添加量が低い場合、強度、伸び、絞り、絞りが著しく低下している。添加量が 0.5% 以上となるとこれが回復し、1.0% 添加のものは伸び、絞りが向上している。このように脆くなつたことに対する理由は未解であるが、純鉄にはこれ以外にも $\text{Mg}^{2)}$, Fe-Si-Mg 添加の場合などしばしば脆くなる現象がみら

れるので、これらとあわせて今後研究を進めたい。

3. 結 言

0.1~1.0% の misch metal を純鉄に大気溶解後取鍋添加および真空溶解後炉内添加した。その結果を要約すると次のごとくである。

1. 大気中では脱酸効果は低い。真空の場合は脱酸効果が大きく、misch metal 1.0% 添加により $Ce = 0.032\%$ 、酸素量 = 19 ppm となった。

2. 非金属介在は大気中の場合大型で酸化物が多い。真空の場合はかなり清浄となるが硫化物のしめる割合が増加する。

3. 脱硫効果は大気中の場合は認められなかった。真空中の場合は 0.3% 以上添加したものに認められ、1.0% 添加の場合 $[\% Ce] \cdot [\% S] = 0.25 \times 10^{-3}$ となった。

4. misch metal の sol. [N] におよぼす影響はわずかである。

5. 真空中で misch metal を 0.1~0.3% 添加したものは急激に脆くなるが、添加量を 0.5% 以上に増加させるとただちにこれが回復する。

文 献

- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1091
- 3) R. H. SINGLETON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., & Pet. Eng., 219 (1959), p. 675
- 4) F. C. LANGENBERG, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst., Min., & Pet. Eng., (1958), Jun., p. 290
- 5) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 42
- 6) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1815
- 7) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472
- 8) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1812
- 9) 今井, 石崎: 学振報告, 第19委 5747, 5748 (1960)

(107) 深絞り用冷延リムド鋼板の材質的改善

住友金属工業, 和歌山製鉄所

理博 藤井毅彦・小川三郎・○日野貴夫

Metallurgical Improvements of the Quality of Cold Rolled Deep Drawing Quality Rimmed Steel Sheet.

Dr. Takehiko FUJII, Saburō OGAWA and Takao HINO.

1. 緒 言

優良な深絞り用冷延リムド鋼板を製造する場合には製鋼より出発して分塊圧延, 熱間圧延, 冷間圧延の各段階にわたって種々検討を加えなければならないが, 品質を改良するための要因としては, 主として転炉操作にもとづく材質的要因と, 熱間圧延のさいの圧下率および圧延温度条件, 冷間圧下率, 調質圧延圧下率などの機械的要因および焼鈍による熱処理的要因の3つに大別できる。ただ冷延鋼板は冷間圧延後必ず焼鈍を行なうから, 再結晶に影響する因子として材質的要因が最も重要なものである。当所においては冷延工場が稼動して以来これらの

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel No.	Chemical composition (%)						Clean-ness (%)
	C	Mn	P	S	Cu	O	
1	0.08	0.35	0.009	0.013	0.04	0.026	0.21
2	0.04	0.31	0.009	0.013	0.06	0.038	0.18
3	0.06	0.37	0.013	0.019	0.08	0.041	0.36
4	0.05	—	0.016	0.018	—	0.084	0.30

要因に対して, 種々検討を加えてきた。

当所における深絞り用冷延鋼板の製造初期の問題点は鋼板の焼鈍感受性が悪く, 品質を表わす最も根本的な特性である結晶組織が細粒あるいは混粒になることであった。この点に関して検討を加えた結果をここに報告する。

2. 焼鈍感受性に関する実験

焼鈍後の冷延鋼板の機械的性質および結晶組織に対する材質の影響を調べるために前後3回にわたって焼鈍実験を行なった。その結果の概略を以下に示す。

2.1 供試材および実験方法

冷間圧延後焼鈍, 調質圧延を行なった低炭素リムド冷延鋼板を小型圧延機にて 50% 冷間圧延を行なった。圧延後の鋼板の厚みは 0.8~0.4mm である。一部の供試材の化学成分と清浄度を, Table 1 に示す。

試料は 700°C に保つた管状エレマ炉に操入後 700°C で, 2min~40hr 均熱したのち空冷した。雰囲気はアルゴンガスである。各試料について硬度とミクロ組織を調査した。

2.2 実験結果ならびに考察

硬度測定結果を Fig. 1 に示した。これから硬度が低いものは, Table 1 からわかるように, O_2 含有量あるいは非金属介在物が少ないものであることが明らかである。さらに結晶粒度がこれらによって大きく影響されている。Fig. 2 に全供試材について O_2 含有量と鋼板の清浄度, およびフェライト粒度との関係を示した。図中で*印を付したものは混粒の傾向を示すものである。これから素材の介在物あるいは O_2 含有量が増すにつれて介在物が多くなりさらに再結晶粒度が細くなり, かつ混粒の傾向が増し, したがって硬度も高くなることがわかる。

再結晶のメカニズムについては, 古くから研究されてきたが, その間再結晶が核生成頻度 ($\dot{N}$) と結晶成長速度 (G) を用いて議論されてきた。たとえば再結晶終了時の結晶の大きさは, $\dot{N}/G$ に反比例すると言われり $\dot{N}$, G などが材質や加工条件あるいは熱処理の方法によつてどのように変化するか, が重要な問題になる。

従来の研究結果によれば, 再結晶の潜伏期に相当する時期のサブグレインの成長は次の3種の場所で起こると言われている。

- (A) フェライト結晶内部²⁾, (B) 大角結晶粒界³⁾, (C) 介在物または第二相粒子。

(C) の現象については幾度も観察されてきたが⁴⁾, 最近の研究によりこのことが, 明らかに認められるようになった。たとえば W. C. LESLIE, N. C. HICKS によ

Fig. 1. Effect of time at 700°C on hardness of cold rolled sheet.

Fig. 2. Effect of oxygen content on ferrite grain size and cleanliness. (Annealed 20 hr at 700°C in Ar gas. "*" means mixed grain structure.

る一連のFe-O合金に関する実験⁵⁾によれば、O₂量が多く介在物が増すにつれて再結晶粒度が細くなり、かつ介在物が再結晶核になることを示している。Fe-0.8% Cu合金についても酸化物系介在物から結晶の成長が始まる⁶⁾ことが報告されている。セメントナイトについても類似の現象が認められる。

再結晶粒の成長速度は、成分⁷⁾、結晶方位⁸⁾、焼鈍条件などによっても影響されるが、介在物または第二相粒子の影響も大きい。これらが粒界の移動を阻止する効果は第二相粒子の体積分率に比例し粒子の大きさに反比例すると言われる。

このように再結晶特性を左右する要素がいろいろある中で、人為的に最も容易に再結晶特性を変化しうるもの

は介在物または微細な第二相粒子に関してである。これら異相の介在物の大部分は低炭素リムド鋼においては、酸化物系介在物であるから、製鋼作業を検討し鋼中の酸素含有量を減少させることにより介在物を減少させ、結晶粒度を改良し、焼鈍感受性が良い冷延鋼板を製造することができる。

3. 工場実験結果

以上の調査により冷延鋼板の結晶組織、ひいては品質に対して非金属介在物が大きい影響を与えることが実験的に明らかになったので、これを実際の生産面で確認した。

3.1 鋼板の組織と機械的性質との関係

鋼板のフェライト粒度と降伏点、降伏点伸び、硬度との間に相関々係がある。非金属介在物が多いと結晶粒度が微細になり悪化するため、硬度やエリクセン値その他の機械的性質が劣化する。また張り出し成形にさいして点状亀裂の原因にもなる。セメントナイトも大きく凝集したものは同ような欠陥の原因となることが示されている。

3.2 化学成分と機械的性質との関係

清浄度を良くするためにO₂含有量を下げる必要があることは、前述のとおりであるが、S含有量を下げること重要である。これをFig. 3に示した。

Table 2は通常生産されている鋼板について化学成分と機械的性質との重相関分析を行なった結果であり、引張試験値と硬度に対してはO₂含有量とN₂含有量が、エリクセン値に対してはO₂含有量が有意である。結晶粒度に対してはO₂含有量、S含有量の影響が著しい。

また時効による降伏点伸びの回復に対してはN₂含有量および結晶粒度が影響していることを確認した。

4. 結 言

冷延鋼板の品質におよぼす材質的要因について検討し

Fig. 3. Effect of sulphur content on inclusion cleanliness.

Table 2. Partial correlation coefficient between chemical composition and physical properties.

	C	Mn	P	S	O	N	Multiple corr. coeff.
Range (%)	0.03~0.07	0.24~0.60	0.006~0.018	0.009~0.029	0.020~0.148	0.0021~0.0040	
Mean (%)	0.048	0.33	0.011	0.017	0.048	0.0029	
Y. S. (kg/mm ²)	-0.20	-0.18	0.20	0.16	0.48**	0.53**	0.74**
T. S. (kg/mm ²)	0.02	0.04	-0.15	-0.12	-0.23**	-0.51**	0.74**
El. (%)	0.02	0.04	-0.15	-0.12	-0.23**	-0.51**	0.74**
c (%)	0.11	0.11	-0.16	0.06	-0.30**	-0.52**	0.75**
H _R 30T	-0.12	-0.09	0.15	0.13	0.30**	0.43**	0.73**
Er. V.	-0.10	0.04	-0.01	-0.22*	-0.43**	-0.14	0.60**
C. C. V. (%)	-0.01	-0.02	0.16	-0.24*	-0.26*	-0.25*	0.49**
G. S. (ASTM)	-0.13	-0.26*	-0.22*	0.29**	0.31**	0.20	0.58**

次の結論を得た。

1) 鋼中 O₂ 含有量は非金属介在物の量に関係し、その量が多い場合には冷間圧延後の再結晶過程に影響をおよぼし、著しく焼鈍感受性を悪化させる。その結果結晶組織が細粒あるいは混粒となり鋼板の品質に対して非常に悪い影響を与える。非金属介在物そのものも加工にさいして欠陥の原因となる。

2) 鋼中 S 含有量が増すと非金属介在物が増加する。また鋼板の品質にとつても有害である。

3) 鋼中の N₂ は時効性に大きい影響がある。

4) 以上のことから冷延鋼板の結晶組織を改良し、品質を向上させ、時効性を良くするには鋼中の O₂, N₂, S, などの不純物をできるだけ下げることが望ましい。

文 献

- 1) E. C. W. PERRYMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 203 (1961), p. 369
- 2) H. HU, and A. SZIRMAE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 221 (1961), 412
- 3) J. E. BAILEY: Phil. Mag., 5 (1960), p. 833
- 4) S. F. REITER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 194 (1952), p. 972
- 5) W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK & F. W. AUL: Iron and Its Dilute Solution, (1963), p. 168 [Interscience Publishers]
- 6) J. E. BURKE and D. TURNBULL: Progr. in Metal Phys., 3 (1952), p. 220
- 7) W. C. LESLIE, J. PLECHY and J. T. MICHALAK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 221 (1961), p. 691
- 8) T. S. TIEDEMA, W. MAY and W. G. BURGERS: Acta Crystallogr., 2 (1949), p. 151

(108) 純鉄および Fe-La 合金の窒素吸収値について

八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・理博 常富栄一・○和田 要
Nitrogen Absorption of Pure Iron and Fe-La Alloys.

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

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、Al¹⁾²⁾, B³⁾, Nb⁴⁾, Ti⁵⁾, V⁶⁾⁷⁾ などについて研究が行なわれた。われわれは La の窒化物 LaN の熱力学的数値, すなわち,

より、鉄中において La が強力な窒化物生成元素ではないかと考え、La の窒化物の析出平衡について実験を行なった。実験方法としては一つには Fe-La-N 系合金を用い、その窒化物を抽出、定量分析する方法もあるが、本実験では Fe-La 合金に窒素を吸収させ La 量と平衡窒素量との関係を求める方法をとった。

2. 実験方法および装置

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; Si, Mn, P<0.005; C, S<0.006; Cu<0.0002) を使用し、純鉄および Fe-La 合金を溶製した。La の添加には La>99.5% のクギ状金属ランタンを使用した。溶製した 1 kg のインゴットから厚さ 0.8mm の薄片を切り出し、サンドペーパーで研磨し、次にアルコールまたはトリクロルエチレンで表面を洗滌して窒素吸収実験に供した。

窒素吸収装置の炉は型型で、磁製の試料支持台の上に上記の試料をのせ、さらにこれを鉄線ですりつけた。炉芯管内を水素で置換した後、精製した N₂+H₂ 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 0.7vol% で、ガスは炉芯管から直接大気中に排出される。次に所定時間経過した後、炉芯管下部のふたをあけ、試料を支持台ごと落して水で急冷した。この急冷した試料につき全窒素と全ランタンを分析した。窒素の分析は通常のキエルダール法で、また La の分析はアルセナゾⅢ吸光光度法で行なつた。

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	O	Si	Mn	P	S	Al
0.0028	0.005	0.017	<0.01	0.005	0.005	0.005

Table 2. Nitrogen solubility in pure iron.

Temp. (°C)	1080	1140	1200	1350
N (%)	0.0055	0.0244	0.0235	0.0219

Table 3. Chemical composition of Fe-La alloys.

Alloy	La	C	O	Si	Al	S
14	0.005	0.0021	0.0010	0.007	0.007	0.003
9	0.06	0.007	0.0021	0.027	0.013	0.002
13	0.25	0.0013	0.0016	0.017	0.018	0.001
54	0.31	0.011	0.0073	—	0.008	0.002
53	0.60	0.003	0.0041	—	0.010	0.002
63	0.80	0.010	0.0035	—	0.013	0.002
68	1.30	0.003	0.0019	—	0.015	0.001

3. 実験結果

実験は純鉄でのオーステナイト領域における窒素吸収と, La を添加した試料での吸収実験を行なった.

3.1 純鉄での窒素吸収実験

使用した純鉄の分析値を Table 1 に示す.

この純鉄を用い 1080°, 1140°, 1200° および 1350°C で吸収の時間を種々変化させて実験を行なった. その結果, 各温度における飽和吸収値として Table 2 のような値が得られた.

3.2 Fe-La 合金での実験

使用した合金の組成を Table 3 に示す. これらの試料を用いて窒素吸収を行なわせ, 急冷後全ランタンと全窒素量を分析した. 吸収を行なわれた時間は 1080°C および 1140°C で 65hr, 1200°C で 24hr, 1350°C で 10 hr とした. 分析の結果得られた La% と N% の関係を図にすると Fig. 1 のようになる.

4. 検討

本実験では 1 気圧の窒素ガスと平衡する鉄中の窒素量を求めているわけであるが, 純鉄の窒素吸収値については同様の条件下で行なわれた実験値がこれまで数多く報告されている. そこで本実験で求めた窒素吸収値と温度との関係を, 既報の実験データと一諸に図にしてみると Fig. 2 のようになる. 図より読みとれるごとく, 従来の実験値も相当ばらついているが, 本実験の結果は最近の実験値である DARKEN らおよび FOUNTAIN などの値に近い. また図より本実験の結果からは,

$$[\%N] = 0.0435 - 1.35 \times 10^{-5} \cdot T$$

が得られる. ちなみに DARKEN らの実験値は,

$$[\%N] = 0.0404 - 1.2 \times 10^{-5} \cdot T$$

である.

La を含有している試料での窒素吸収実験において, Fig. 1 のようにプロットした場合, 立ち上りの直線は一般に析出した窒化物の組成に対応するものである. したがってこの直線の勾配から窒化物の化学式の定性的確認ができる. La の場合, 窒化物としては LaN すなわち La: N=1:1 のものしか知られていない. ところが本実験の結果は Fig. 1 から La: N=1:1 の勾配からずれており, むしろ La: N=2:1 に近い. 窒化した後の試料から La の窒化物の抽出ができれば実際に鉄中で析出した窒化物の化学式が化学分析その他により確定できるのであるが, 窒化物としてただ一つ知られている LaN は, 空気中の水分で分解するといふほど化学的に不安定であり, われわれも現在のところ窒化物の抽出には成功していない. この点は今後に残された大きな問題点の一つである. 供試材中の微量元素のうち本実験で問題となるのは Al, O, S である. まず Al については本実験の温度範囲では, DARKEN らの平衡実験の値¹⁾から $Al \leq 0.012\%$ では何ら問題はない. しかし Table 3 にみられるごとく Al の分析値はこれ以上のものもあつ

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

Fig. 2. Nitrogen solubility in pure iron.

て、その影響が窒素の吸収値にみられてもよいはずであるが、Fig. 1 においてまず水平部では影響が認められず、また立ち上り後は実験値のばらつきも大きくなお認め難い。次に O, S については La が強力な親和力をもつと考えられている。もし O と S が LaO_2 と LaS になるとすれば O, S それぞれ 0.001% につき La は 0.00435% かわれることになる。したがって屈曲点が若干右よりになっている可能性があるが、その値は小さく無視できる。Fe-La 二元系の状態図は現在確定的なものはないが、RICHERD⁹⁾の提出している状態図によれば La の固溶限は約 0.09% とされている。したがってこの状態図にしたがえば、本実験は La の固溶限を越えた二相の領域で、しかも一部が融体化している領域で行なっていることになる。しかし Fig. 1 において La の低い領域における窒素吸収値が一定値 (0.024% 前後) を示していることから、融体化の影響は無視してもよいと考えられる。ともあれこのような問題を含んでいるため、データの整理の際に通常の溶解度積に相当するものを本実験の場合、“見かけ”の溶解度積 K' と呼ぶことにする。さて Fig. 1 において各実験温度での屈曲点に相当する組成を求めると Table 4 のようになる。前記したごとく析出した窒化 La の化学式が $\text{La}:\text{N}=2:1$ に近いものではあつたが、これを確証するものがなく、さらに La も含めアルカリ土類元素の窒化物が金属: $\text{N}=1:1$ 以外には知られていないので、本実験においても窒化物が LaN であると仮定する。上記の屈曲点の窒素と La の組成から見かけの溶解度積 $K'=[\text{N}\%]\times[\text{La}\%]$ を求め $\log K'$ 対 $1/T$ の図を描くと Fig. 3 のようになる。 $\log K'$ と $1/T$ の関係を図中にひいた直線より求めると、

Table 4. Chemical composition at bends in Fig. 1.

Temp. (°C)	N (%)	La (%)	Temp. (°C)	N (%)	La (%)
1350	0.0219	—	1140	0.0244	0.32
1200	0.0235	0.00	1080	0.0255	0.03

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

Fig. 4. Comparison of solubility products.

$$\log K' = -14100/T + 7.78$$

となる。この見かけの溶解度積から La の窒化物生成傾向を他の元素と比較してみると、Al, B, Nb, Ti, Zr などより弱いことがわかる。Fig. 4 は 1200°C における溶解度積を他の元素と比較してみたものであつて、各窒化物がおのおのの直線の上側で生ずることを意味しているが、この図から La の窒化物のできにくいことが一見してわかる。これまで具体的なデータもなく、La が強力な窒化物生成元素であろうと想定されていたが、本実験の温度範囲では強力な窒化物生成元素とはいえない。また Fig. 1 で屈曲点の左側において窒素の吸収値が水平になつている。このことから窒素の活量係数によらず La の影響はない。すなわち $f_{\text{N}}^{(\text{La})}=1$ であるといえる。

5. 結 言

窒素吸収法により純鉄中における窒素吸収値を求めた。1350°, 1200°, 1140° および 1080°C の実験値より、 $[\%N] = 0.0435 - 1.35 \times 10^{-5} \cdot T$ を得た。これは従来の実験値とほぼ一致している。

次に Fe-La 合金を用いて吸収実験を行なつた。本実験の範囲がオーステナイト単相でない可能性があり、また析出した窒化物の化学式がはつきりしない。そこで LaN の形で析出したものと仮定して“見かけ”の溶解度積 K' を求めると、1350°, 1200°, 1140°, および 1080°C の実験結果から、

$$\log K' = \log [\text{La}\%] \cdot [\text{N}\%] = -14,100/T + 7.78$$

なる結果を得た。これより La の窒化物生成傾向は強いことがわかつた。また N の活量係数によらず La の影響はない。すなわち $f_{\text{N}}^{(\text{La})}=1$ であることがわかつた。

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 ('54), 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; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 190
- 5) 成田: 日化誌, 77 (1956), p. 1536
- 6) 成田: 日化誌, 78 (1957), p. 704
- 7) R. W. FOUNTAIN et al.; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 737
- 8) H. J. MAC DONALD: J. A. C. S., 61 (1939), p. 2405
- 9) J. RICHERD: Mem. Sci. Rev. Met., 59 (1962), p. 527

(109) 加熱に伴う鋼材表面の組成変化について

(熱間加工鋼材に形成される表面層の特性—I)

三菱製鋼, 東京製鋼所

理博○阿部 吉彦・山田 雄康

On the Variation of Composition Occurred on the Surface of Steel with Heating.

(Characteristics of surface layer formed on hot-worked steel products—I)

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA.

1. 緒 言

鋼材を酸化性雰囲気中で加熱する場合にはその表面で酸化反応が惹起されてスケールを生成する一方, C および Mn などの酸化性元素が減少し, 逆に Cu, Ni および As などの非酸化性元素によって富化する層が鋼材自体の表面に生成して, 種々の脆性の原因になることがすでに知られている。

ここで表面層と見ることのできる部分は母体とその成分濃度を異にする部分であつて当然加熱条件および鋼材の組成に伴つてその厚さおよび濃度分布状態に差を生じなければならない。したがつてこの表面層を詳細に解析し相互間の関連性を定量的に把握することは脆性防止のための鋼材の選択およびその加熱条件の選定に役立つ資料を提供することにならう。この趣旨にもとづく一連の研究を実施するに当たり, 筆者らはまず分光分析法を表面層の解析に適用したところ, 細部にわたつて金属元素

の濃度推移をつかむことができたので, 本報では鋼中に含有する金属元素についてその濃度分布を明らかにすると共に, さらにその基本的な生成機構に関しても若干の考察を加えた。

2. 実験要領

2.1 供試材および加熱方法

実験に供した鋼材の化学組成は Table 1 のごとくであつて, それぞれの内部より 20×35×15mm の試片を切出して供試材とした。

実験方法としては 1200°C の大気中加熱方法を使用し, 試料を規定時間加熱した後, 空冷してそれぞれの生成スケールおよび生成表面層を, 前者は化学分析法で後者は分光分析法でそれぞれ処理した。

2.2 分析方法

試料の生成表面層を分析するに当たつては, まず表面に付着しているスケールを除去するため 60°~70°C に加温した 1:1 HCl 液中で 3~4 min 処理した後, その試片を分光分析用に供した。ところで本方法で表面を分析する場合, その分析される厚さは発光条件によつて異なつてくる。そこで日常分析条件で鋼材の表面を発光させた場合の被発光層の厚さを調べたところ, Fig. 1 の結果を得た。すなわちスパークおよびアークのいずれの方法を使用しても, その厚さは発光時間に比例して増加するが, 前者では後者の 1/10 以下の厚さで分析が可能とわかつた。したがつて常用の予備放電: 20 sec, 本放電: 23 sec のスパーク発光を使用することは表面下 0.0035~0.0075mm 間の組成を平均分析することにな

Fig. 1. Trends of the thickness of analytical layer with discharges using spectrometer.

Table 1. Chemical composition of experimental samples.

Sample mark	Chemical composition (wt. %)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Sn	As
A	0.10	0.24	0.48	0.025	0.013	0.10	0.06	0.21	—	0.038	0.030
B	0.85	0.30	0.53	0.013	0.009	0.10	0.09	0.25	—	0.030	0.050
C	0.42	0.23	1.38	0.028	0.010	0.11	0.17	0.22	—	0.060	0.060
D	0.17	0.29	0.70	0.020	0.009	0.08	1.00	0.14	0.22	0.026	0.024
E	0.46	0.30	0.72	0.018	0.009	1.80	0.76	0.13	0.20	0.045	0.045

るが、本条件は常用の検量線がそのまま使用できて精度上で最も信頼度が高い上にその分析層の厚さは表面層の組成解析に十分役立ち得るものと考えられたので、ペーパーによる発光痕の除去と組み合わせて上記条件による発光分光分析法を表面層分析に適用し、分析可能元素全部について同時定量を行なった。

3. 実験結果とその考察

3.1 表面層の元素富化とその機構

以上の要領にもとずいて行なった実験より、生成表面層の組成分析結果を試料 D を 5hr 加熱した場合を例に見ると Fig. 2 のごとくなり、最表面濃度と母体濃度との比（富化率）および母体と異なる濃度を示す部分の表面よりの厚さ（富化層の厚さ）は、共に成分元素の種類によつて相当異なる傾向を得た。すなわち両者より含有金属元素の富化傾向を分類すると、

A: 著しく富化の傾向を示すもの (Cu, Ni, As, Sn)

B: 若干富化の傾向を示すもの (Mo, Cr, Si)

C: 逆に濃度減少の傾向を示すもの (Mn)

Fig. 2. Composition variation of surface layer formed on sample D, which was kept for 5 hr in oxidizing atmosphere of 1200°C.

Table 2. Composition variations of scale formed on sample D, which was kept in oxidizing atmosphere of 1200°C.

Heating time (hr)	Inner (%)						Outer (%)					
	Cu	Ni	Si	Cr	Mo	Mn	Cu	Ni	Si	Cr	Mo	Mn
0.5	0.05	0.09	0.50	0.69	0.16	0.48	0.11	0.06	0.23	0.42	0.06	0.50
1.5	0.10	0.10	0.57	1.74	0.22	0.48	0.16	0.07	0.14	0.17	0.05	0.50
3.0	0.06	0.07	0.54	1.94	0.22	0.48	0.18	0.07	0.12	0.10	0.02	0.50
5.0	0.10	0.08	0.54	2.32	0.40	0.47	0.17	0.08	0.15	0.15	0.04	0.50
7.0	0.11	0.10	0.69	2.40	0.41	0.48	0.17	0.07	0.07	0.10	0.02	0.50

Fig. 3. Trends of scale weight formed on sample D, under heating of 1200°C in oxidizing atmosphere.

となる。ここで加熱に伴つて生ずる表面元素濃度の変化はスケールの生成に伴う現象と見る事ができる。そこで上記試料の場合について生成スケールを内外層に分けてその生成状態の推移を見ると Fig. 3 となり、スケール生成率（図にはスケール生成に伴う試料の減量率で示す）と生成スケール中にしめる内層の割合とが相関し、かつ2乗の法則¹⁾が成立する結果を得た。また本現象に伴うスケール自体の組成推移は Table 2 のごとく与えられ、まずAグループに属する Cu および Ni の内層中含有量は、外層と同等またはそれ以下でいずれも加熱の進行に伴つて rich の傾向にあるが、Bグループの元素は外層に比べて内層で rich である上に加熱の進行に伴つて内層はますます rich に、逆に外層はますます poor になつており、最後のCグループの Mn について見ると、内外層はほぼ同量でかつ時間的変化も示さない結果が得られた。

ここで高温酸化過程で母元素 (Fe) と含有元素とが相対的に関与しあう場合の機構²⁾を、

① 含有元素の酸化能が母元素より劣り、かつ相互に固溶体を形成し得ない場合には、母元素のみが酸化反応にあずかり、含有元素は酸化されずに鋼中にとどまり、かつ酸化に伴う表面の後退に付随して漸次内方へ移動してゆく。

② 母元素に比し含有元素の方が大きな酸化能をもつ

が相互に固溶し得ない場合には、母金属のみが外へ向って拡散し直接酸化気圏との反応にあずかる。したがって境界面における含有元素濃度は rich になるが、その酸化能が大きいため境界面で母元素酸化物を還元し、その元素酸化物を形成していく。

③ 両者の酸化物が完全に溶けあう固溶物を形成する場合には、両酸化物が常に一定の比率で酸化物を形成しスケールの生長に参与していく。

と考えるとこの機構をそのまま適用して A, B および C グループに分けた表面層の形成タイプの差が説明できよう。

3.2 富化層の厚さおよび富化率

種々の加熱条件で生成させた表面層をそれぞれ Fig. 1 のごとく分析した結果より試料 D の C グループ元素につきその富化層の厚さおよび表面下 0.0055mm での富化率を求めると Fig. 4 のごとく加熱推移曲線を得る。この図では表面の富化率が linear な推移曲線を示さないため、富化層の厚さも $\sqrt{t}$ に厳密に相関する結果とはなっていない。もちろんこの種の酸化反応機構が生じた場合のスケール除去後の表面には、著しい凹凸を伴うため³⁾分析時の誤差により富化率の値の変動は多少誇大化して算出されている傾向はあるが、これらの非酸化性

Fig. 4. Thickness and enriched ratio as a function of $\sqrt{t}$ on enriched surface layer of sample D formed in oxidizing atmosphere of 1200°C.

Table 3. Comparison of the thickness and enriched ratio of surface layer formed with heating.

Heating time(hr)	Sample	Thickness of surface layer (mm)						Enriched ratio				
		Ni	Cu	Sn	As	Mn	C	Ni	Cu	Sn	As	Mn
0.5	A	0.047	0.076	0.025	0.025	0.031	0.81	2.6	3.2 ⁵	2.6	4.0	0.83
	B	0.035	0.085	0.020	0.025	0.068	0.65	1.6 ⁵	2.6 ⁵	2.3	2.6	0.70
	C	0.066	0.094	0.037	0.037	0.044	0.44	2.9	3.2	1.5 ⁵	3.0	0.78
	D	0.080	0.110	0.040	0.040	0.106	0.66	4.3	4.6	2.1 ⁵	2.0 ⁵	0.80
	E	0.047	0.047	0.031	0.025	0.031	0.84	1.2 ⁵	1.4 ⁵	1.8 ⁵	1.7 ⁵	0.88
7.0	A	0.076	0.145	0.090	0.093	0.088	1.59	5.3	8.6	6.4	7.4	0.67
	B	0.057	0.120	0.113	0.141	0.125	2.37	5.8	5.3	4.4	4.2	0.67
	C	0.126	0.152	0.130	0.150	0.106	1.53	4.7	10.9	4.4	4.0	0.65
	D	0.175	0.210	0.175	0.175	0.230	1.89	6.8	13.9	6.5	5.9	0.36
	E	0.139	0.152	0.113	0.135	0.059	1.59	4.2	12.8	5.9	3.4	0.67

元素も非常に富化した場合には、その酸化能に応じてやはり間接的な酸化を受けてスケール中に移行するため、上記のごとき不規則な富化層の生成が生ずるものとみるのが妥当であろう。

3.3 富化現象におよぼす共存元素の影響

富化層の生成が酸化現象に基因するものである以上、2種以上の金属元素よりなる試料ではスケールとの境界面における間接酸化現象の併発は避けられないので、本現象を単純な拡散現象に律速されるものとして取り扱うことには困難を伴う。しかし鋼のようないわゆる合金中での個々の元素の酸化・拡散現象は共存元素により当然それぞれの速度に差を生ずるはずである。そこで1例として上記5種の試料中富化4元素について富化層の厚さおよびその濃度分布を指数函数的なものとみした場合の表面富化率を求めて比較すると Fig. 3 となり、C, Mn, Ni および Cr などの含有濃度が異なるもの間ではそれぞれ元素の富化程度およびその時間的な変化を含めた生成速度に相応の差があらわれ、有害元素の表面層生成防止に対する1方法として、共存元素を inhibitor 的に利用することが可能なことを暗示する結果が得られた。

3.4 富化現象と脱炭現象との関係

スケール生成時に同時に試料表面に生成する脱炭層の厚さは、微小硬度計を使用して得た結果より Table 3 の値を得る。この値を富化元素および Mn についての値と比較すると脱炭現象はこれら金属元素が惹起する現象に比べて桁違いに著しく、また厳密には量的に相関するものとはみることができなかつたが、このことはCが γ -鉄と格子間固溶体を作るため金属元素に比べて桁違いに大きな移動性をもっており³⁾、かつスケール生成には直接関与しないので拡散が層生成の程度を決定する過程にあるためと考えられる。

4. 結 言

鋼材を加熱した場合に形成される表面層の特性を研究するに当たって、まずその元素濃度分布状態を5鋼種を対象に分光分析法を適用して調べた。その結果含有金属元素の表面内での濃度分布は、個々の metal-oxide の Fe-oxide に対する固溶度および個々の元素の酸素との親和力の大小により3つの型に分類でき、Cu, Ni, Sn および As のいわゆる非酸性元素はこの内でもつとも富

化現象を呈するグループに属する元素にあげることができたが、それぞれの富化状況の優劣は鋼種によつて異なるのみか、併発する脱炭状況と比較した場合にも桁違いに小さく、かつ量的にも相関しないことがわかった。

文 献

- 1) N. B. PILLING & R. E. BEDWORTH: J. Inst. Met. Lond., 29 (1923), p. 529
- 2) E. SCHEIL & K. KIWI: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935/36), S. 405
- 3) E. SCHEIL: Z. Metallkde., 29 (1937), S. 209
- 4) 大竹, 石崎, 江口: 日本金属学会誌, 22 (1958), p. 640
- 5) W. SEITH (橋口隆吉訳): “金属における拡散”(丸善), (1939), p. 52

(110) 冷間圧延動作ロールの置き割れ現象について

(冷間圧延用動作ロールの研究—Ⅳ)

日本製鋼所

小谷 守彦・○阪部喜代三・松尾 治男

Some Delayed Failure Phenomena on the Cold Strip Mill Rolls.

(Study on the working rolls of cold strip mills—Ⅳ)

Morihiko ODANI, Kiyozō SAKABE
and Haruo MATSUO.

1. 緒 言

冷間圧延用動作ロールには置き割れと称される一種の早期破壊現象が存在することが知られている。この置き割れは、ロール製造工場における最終の熱処理を完了してから、ある時間を経過した後に発生し、熱処理後のロールの機械加工の工程中や、圧延工場におけるロール使用の初期に発生することが多いが、破壊前のロールには何らの異常も検出することができない。この置き割れは、突発的に発生し、通常の場合、ロールは数片に分断、飛散するため、ロール以外の設備、人員に与える損害も大きく、もつとも危険な破壊現象と見なされている。

また、この破壊現象は、見掛け上、冬期に集中して発生するため気温の変動によつて付加される熱応力を含め、残留応力によるものと考えられていた。さらに、熱処理の際の焼割れと、熱処理後ある期間を経て発生する置き割れについての明確な分類も最近にいたるまで行なわれておらず、いずれも過大な残留応力に起因するものと考えられていた¹⁾²⁾。このため、筆者らは、前報³⁾に引続きロールの残留応力の測定を行ない、残留応力の点から置き割れの発生傾向を検討したが、ロール間の残留応力の変動は小さく、破壊の主因をこれに求めることは困難であつたので、過去の製造記録を再検討した結果、製鋼条件、特に水素含有量の相異によつて生ずる一種の遅れ破壊現象によるものと考え方が、むしろ妥当であるとの結論に達したので報告する。

Photo. 1. Typical transverse fracture of the failed roll.

2. ロールの置き割れ破壊の状況

置き割れを発生したロールの胴部破断面の1例を、Photo. 1に示した。この破壊は、爆発的に生じ、通常ロールは数個に分断され、破片はかなりの広範囲に飛散する。また破壊前のロールには、各種の試験、検査によつても異常は検出されず、破壊に際しても破壊の徴候を探究することはできない。

破壊の起点は、Photo. 1からも明らかなように、ロール断面の残留応力からして、もつとも大きな引張応力が存在する部分にあるが、起点には少なくとも肉眼的に検出されるような非金属介在物その他の欠陥の存在は、1, 2の例外を除いて認められない。

3. ロール製造法と置き割れの発生状況

3-1 製造法

本報における試験および調査の対象としたロールは、すべて1% C, 1.8% Cr鋼の胴径405~460mmの鍛鋼焼入ロールで、完成時の表面硬度はショア硬度92~95の範囲にある。これらのロールは次の製造工程によつて作られたものである。

溶解(酸性平炉)→造塊→鍛造→焼鈍(球状化)→粗削→熱処理(水焼入、低温焼戻)→研摩、機械仕上→出荷。上記工程の間には、非破壊検査を含む諸検査が実施されるが、全工程の処要日数はおよそ100日で、各工程とも一定の作業標準によつて処理される。特に造塊後の鍛造、熱処理などの熱履歴は、ロール間の変動について、ほとんど考える必要がない程度に規制されており、それぞれのロール間の特性には、ほとんど差異がないと判断される。

3-2 置き割れの発生状況

年間を通じての置き割れの発生状況をFig. 1に示したが、これより割れの発生は、7, 8月の夏期には皆無であり、しだいに割れ発生頻度を増加し、冬期の11月に最大値を示した後、再び暫減の傾向をたどる。これより置き割れの発生の危険性は、あきらかに11~1月の冬期にもつとも高いといえる。

また熱処理終了時から割れ発生までの時間はFig. 2