

(76) 鐵鋼に及ぼすセリウムの影響

(Effect of Cerium on Iron and Steel)

早大助教授 工長谷川正義

I. 緒 論

鐵鋼に及ぼす特殊元素の影響に関する著者の一連の研究の一部として、本報には未利用合金元素の一つである Ce の影響について報告する。

Ce は周知の通り週期律表第 1 稀土類に属する金属であつて、従来金属としては稀土類の混合々金である所謂 "mischmetall" として発火合金、還元剤として僅かに利用されたに過ぎず、鐵鋼の合金元素としては球状黒鉛鑄鉄の製造に於いて注目されたが、鋼への添加はほとんど工業的応用が発展していない。しかも、Ce 金属は他の稀土類金属との完全分離が近年まで困難であつたため、理論的研究に於いても、例えば平衡状態図の如きも、Fe と不純 Ce との 2 元素が発表されているのみであつて、現在なお合金元素としての挙動は殆んど未知である。

鋼に及ぼす Ce (又は第 1 稀土類元素) の影響に関する研究はかなり以前から断片的には報告されているが、その効果について決定的なものはないので、本稿には個々に引用することを省略するが¹⁾²⁾、最近米国に於いては La を主とした "Lancer-Amp" 混合々金が鋼の添加元素として有効であることが報ぜられている³⁾⁴⁾。

この実験は Ce を主とした混合合金を原料とし、合金元素としての鋼に及ぼす未知の影響を基礎的に明かにすることを目的として、実験室的規模で若干の Ce 鋼試料をつくり、その組織、変態点、非金属介在物、オーステナイト粒度及び機械的性質等を測定したものである。

II. 試料の熔解

試料の熔解は実験用高周波炉によつて、4kg 及び 0.5 kg の小鋼塊をつくり、これを 18mmφ 及び 8mmφ に鍛延した。Ce 原料としては熔融塩電解によつて試作した金属 Ce、及び Fe-Ce を使用した。

熔鋼に 1.5% 以下の少量の Ce を添加した場合の平均歩留は、Al で十分予備的に脱酸した場合でも 60~75% で、添加後約 10 分保持した後は 30~60% に低下する。なお、Ce は熔融点が高いから、むしろ大きな塊状で装入した方が酸化が少ないが、挿入時往々火花を發して熔鋼を飛散させる。

III. 清浄度及び非金属介在物

文献によれば Ce 処理鋼の清浄度は良否何れとも決定し難い、著者は 4kg 鋼塊についてその清浄度を学振法によつて測定した。その結果は、試料が小鋼塊であるため、全般的に実用鋼塊より不良であるが、一般に Ce の単独添加は非処理のものに比して清浄度を不良とし、且つ添加量に依じて著しくなる。但し、Ca-Si 及び Al を併用し、鎮静時間を延長する場合は、非処理のものと同差がなく、むしろ良好であつたから、工業的熔解に於いては適当な脱酸剤との併用によつて、Ce 鋼の本質的非清浄性も改善される望みがある。

一般に Ce 処処理中には橙赤色円味を有つ特有な介在物を認めるが、これは熔融点の低いことが予想されるので、酸化物とは考えられず、珪酸塩と思われる。硫化物もほとんどの視野に検出され、これは加工方向に点線状に並び、ピクリン酸ソーダによつて黒変する。

因みに、Ce は鋼中の S 含有量をやゝ減少するが、以

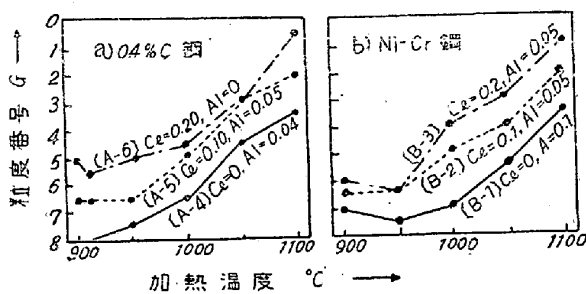
第 1 表 Ce 鋼のオーステナイト結晶粒度

試料番号	鋼種	豫備脱酸	Ce 添加量, %	同時添加	主要成分, %						オーステナイト粒度, G
					C	Si	Mn	Cr	Ni, Mo	Ce	
A-1	0.2% C	Al 0.04	0		0.20	0.18	0.47			0	7.5
A-2		Al 0.05	0.06		0.22	0.20	0.43			tr	6~7
A-3		"	0.12		0.20	0.15	0.49			0.09	7.5
A-4	0.4% C	Al 0.04	0	Ca, Si 0.1%	0.38	0.27	0.51			0	8
A-5		Al 0.05	0.10		0.36	0.24	0.45			0.06	6~7
A-6		—	0.20		0.37	0.18	0.52			0.14	5.5
B-1	Cr, Ni	Al 0.10	0	Ca, Si 0.15%	0.31	0.24	0.57	1.00	Ni, 2.81	0	7
B-2		Al 0.05	0.10		0.28	0.27	0.60	0.91	Ni, 3.09	0.03	6~7
B-3		"	0.20		0.32	0.22	0.54	0.95	Ni, 2.84	0.11	5.5~6.5
B-4	Cr, Mo	Ca, Si 0.15	0		0.27	0.28	0.48	1.18	Mo, 0.27	0	6.5
B-5		—	0.15		0.29	0.28	0.53	1.03	Mo, 0.25	0.06	5~5.5

上の如き小鋼塊については、T. S. の分析値では余り著しい低下は認められなかつた。

IV. オーステナイト結晶粒度

前記試料のオーステナイト結晶粒度を学振法によつて測定した結果は、第1表の如くである。試料の大部分は Ce の歩留を上げるため Al 約 0.05% で予め処理してあるので、この Al 添加の効果も重畳して現われているが、Al を添加しない2試料では粒度はむしろ粗大化している。又、過熱による粗大化傾向の一例は第1図 a, b の如くであるが、Ce 添加は同様粗大化を促進し、Al



第1圖 Ce鋼の過熱によるオーステナイト粒度の成長

との併用に於いても Ce 量がやゝ多くなると高温粒度は大となる。

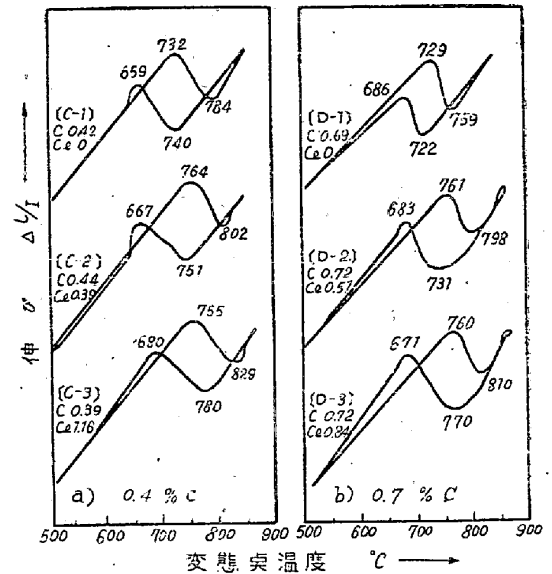
なお、この試験に於いて、滲炭層深さに及ぼす Ce の影響も同時に測定したが、各試料とも殆んど差異がなかつたので、滲炭に対してはかゝる少量の Ce の影響は少いものと考えられる。

V. 鋼の變態點に及ぼす Ce の影響

Fe-Ce 系平衡状態図は古く Vogel⁵⁾ の研究があるのみであるが、これによれば、Ce の含有に依り Fe の A₃ 點は初め緩慢に、後急激に上昇している。又、Gillett-Mack⁶⁾ によれば、1% 以下の Ce は炭素鋼、低合金鋼

の變態點には殆んど影響はないという。

著者は 0.4% 及び 0.7% C 炭素鋼に約 1% 以下の Ce を添加した小試料について、熱膨脹及び示差熱分析によつて變態點を測定した。試料の化学成分及び測定結果は第2表の如くであり、第2圖に熱膨脹計による加熱、冷却曲線の模様を示した。



第2圖 Ce鋼の熱膨脹曲線

これによつて明かな様に、Ce は加熱時 Ac₁₋₃ をかなり上昇するが、特に Ac₃ は Ce 0.8~1.2% で約 30°C の上昇を示す。又、冷却時の Ar₁₋₃ も Ce によつて上昇し、開始点 Ar₃ も同じく約 30°C 高いが、終了点 Ar₁ には殆んど変化はなく、變態区域を拡げる作用がある。なお、この冷却時の變態點の降下は、さらに示差熱分析によつて確定したが、少量の Ce の含有は Ar₃ を上昇するが、冷却速度に伴う降下は炭素鋼に比しやゝ急激な程度であり、又 Ar₁ の降下の割合は炭素鋼と大差がないから、この点から Ce の作用は Ti 又は Si と類似する如く予想される。

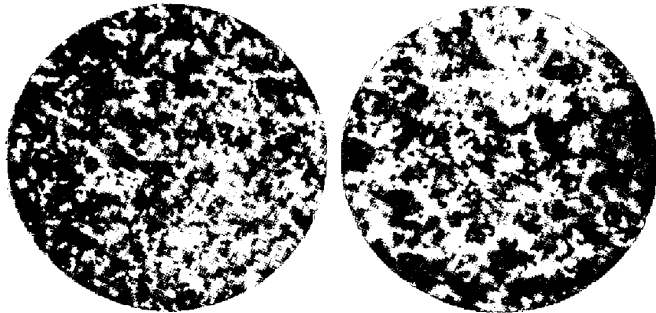
第2表 炭素鋼の變態點に及ぼす Ce の影響

試料番号	化 學 成 分, %						熱 膨 脹 測 定		示 差 熱 分 析***	
	C	Si	Mn	P	S	Ce	Ac ₁ -Ac ₃ *	Ar ₃ -Ar ₁ **	Ar ₃	Ar ₁
C-1	0.42	0.30	0.42	0.014	0.004	0	732~784	740~659	761	688
C-2	0.44	0.23	0.39	—	—	0.39	764~802	741~667	767	694
C-3	0.39	0.29	0.43	0.009	0.003	1.16	755~822	780~680	798	690
D-1	0.69	0.32	0.45	—	—	0	729~759	722~686	727	691
D-2	0.72	0.29	0.43	—	—	0.51	761~798	731~688	730	699
D-3	0.72	0.24	0.37	0.011	0.004	0.84	760~810	770~671	792	685

* 加熱速度 5~8°C/min, ** 冷却速度 15~20°C/min, *** 冷却速度 4~7°C/min.

VI. Ce 鋼の顯微鏡組織

上記試料を焼鈍，焼入-焼戻して検鏡した。その結果，Cr の少量は焼鈍組織をかなり粗大化すること，及びパーライトは添加量に応じて漸減することを知った。これは Ce が炭化物生成能の強いことを示唆し，Ti と同様の影響があることが判る。(第3図 a, b)



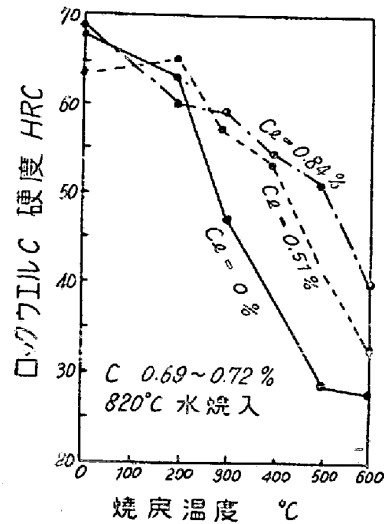
a) 試料番號 [D-1] C=0.69, Ce=0%
b) 試料番號 [D-3] C=0.72, Ce=0.84%

第3圖 Ce 鋼の焼鈍組織, ×150
[原圖を 2/3 に縮寫]

焼入組織は，同一の焼入温度に於いて Ce 含有鋼のマルテンサイトはその含有量に応じて粗大化しているが，これはオーステナイトの粗大化がその一因であると考えらる。

VII. Ce 鋼の機械的性質

従来の文献による結果を綜合すれば，少量の Ce が鋼の機械的性質に及ぼす影響はほとんど決定し難い，著者は 4kg 鋼塊よりの試片について焼鈍，焼準，焼入-焼戻状態の機械的性質を測定した。その結果の致例は第3表に掲げた通り，0.1% 以下の脱酸剤的添加に於いては，各鋼種，何れの熱処理に於いても機械的性質に認められる差異を与えない。Ce 処理によつて機械的性質の改善



第4圖 Ce 鋼の焼戻硬度曲線

第3表 Ce 處理鋼の機械的性質

試料番號	化學分析成績, %							熱處理	降伏點 σ_s (kg/mm ²)	抗張力 σ_B (kg/mm ²)	伸 S_{50} (%)	絞 ψ (%)	ブリネル硬度 HB	シャルピー値 Kb (kg-m/cm ²)
	C	Si	Mn	P	S	Ce	Cr Ni, Mo							
A-1	0.020	0.180	0.47	0.008	0.004	—		壓延のまま 920°C A. C.	26.6 31.3	43.0 45.7	32.6 24.3	60.4 56.8	138 150	— 9.1
A-2	0.220	0.200	0.43	0.004	0.004	tr		壓延のまま 920°C A. C.	28.1 32.7	44.8 47.1	34.5 23.9	65.7 58.0	143 147	— 8.6
A-3	0.200	0.150	0.49	0.007	0.006	0.07		壓延のまま 920°C A. C.	28.2 33.3	43.6 44.9	32.8 26.1	62.3 58.9	134 140	— 10.5
B-1	0.310	0.240	0.57	0.015	0.007	—	1.00 Ni 2.81	850°C/bo' OQ, 500°C T " , 650°C T	— 72.0	109.9 85.7	16.3 25.7	51.3 65.5	339 274	7.3 14.6
B-2	0.280	0.270	0.60	0.013	0.008	0.030	0.91 Ni 3.09	" , 500°C T " , 650°C T	95.0 72.0	103.3 82.1	18.4 27.4	53.2 68.9	307 281	8.0 15.8
B-3	0.320	0.220	0.54	0.013	0.004	0.110	0.95 Ni 2.84	" , 500°C T " , 650°C T	98.5 78.6	111.6 87.0	15.2 20.3	47.3 63.8	337 255	6.6 12.4
B-4	0.270	0.280	0.48	0.011	0.005	—	1.18 Mo 0.27	850°C/bo' OQ, 850°C OQ, 500°C T " , 600°C T	136.8 90.0 77.7	167.5 102.4 87.2	12.1 17.9 22.4	42.8 50.6 61.5	450 327 278	— 9.7 16.0
B-5	0.290	0.230	0.53	0.013	0.006	0.061	0.03 Mo 0.25	850°C/bo' OQ, 850°C OQ, 500°C T " , 600°C T	141.1 86.3 73.3	169.3 106.6 85.1	11.3 18.8 25.2	40.4 52.0 63.5	455 311 263	— 8.5 18.1

が期待される因子としては、脱酸及び脱硫効果が挙げられ、不良とする原因としては、結晶粒粗大化及び清浄度低下が考えられ、上記データはこれら因子が重畳して現われたものと思われる。

Ce のやゝ多い (0.4~1.2%) 試料について焼鈍硬度を測定した結果は、Ce 含有に応じて硬度の低下が認められた。又、焼戻硬度の変化は第 4 図の 0.7% C 鋼について明かな如く、焼入硬度には大差はないが、約 300°C 以上で 2 次硬化が現われ、Ce 含有量に比例した硬度上昇が認められるが、これは鋼中の Ce は炭化物 (CeC₂?) を形成し、これが焼戻に伴ってマルテンサイトより析出するものと予想される。

文 献

- 1) 著者: 工業材料, 1 [12], (1944), p. 1060.
- 2) 著者: “鐵鋼に及ぼす特殊元素の影響” (1950), p. 454.
- 3) W. E. Knapp, W. T. Bolcom; Iron Age, 169, (1952), [17], p 129: [18], p 140.
- 4) G. A. Lillieqvist, C. G. Mickelson; Journ. of Metals, 4 (1952), [10], p 1024.
- 5) R. Vogel; Zeits. anorg. Chem., 99 (1917), 25.
- 6) H. W. Gillett, E. L. Mack; Bur. of Mines, Bull. No 199 (1922), 81. pp

(77) ボロン処理肌焼鋼の恒温變態に就いての一考察

(A Study on the Isothermal Transformation of Boron-Treated Case-hardening Steels.)

大阪特殊製鋼 K. K. 吹田工場研究室

荒 木 透

I. 緒 言

ボロン処理肌焼鋼に対して期待するところは、マンガン以外の合金元素は出来るだけ少くして、充分の抗張力や靱性ある core を得んとするにあり、case の焼入性能はボロンに期待出来ぬが実際には充分なのが普通である。又普通の高クロムの代用肌焼鋼にあり勝ちな高変態点による焼入れ歪の増大や網状セメントイトを生じ易い性質を避ける為、クロムの含量は少量の粒状炭化物を生じ得る限界に求めるのが適当と思われる。この意味で前回^{*)}報告した如く低ニッケルクロムモリブデンの所謂トリプルアロイ系ボロン処理肌焼鋼が実用性に勝れているものと認められる。

今その代表的なものとして C.17/21%, Mn~.85%, Cr~.55%, Ni~.55%, Mo~.15% の鋼種を選び Boron 処理による熱処理性改良の現象を明かにする為特に焼入時の変態機構を研究してみた。

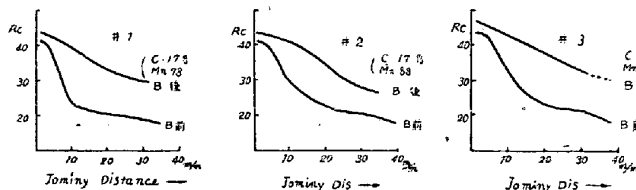
II. 供 試 材

実験に供した肌焼鋼としては、500kg 塩基性高周波電気炉の鋼湯より B 処理前後について小型鋼塊を接取し鍛造して 2.3mmφ としたものと、及び B 処理後の大型鋼塊よりの実際製品について比較検討した。

成分は下記の如くであり目標の上限及び下限の代表的なものを選んだわけである。

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	P	%
#1	.17	.25	.78	.62	.64	.18	.22	.017	} Al 脱酸 後 Ti, B 処理 B+ .003%
#2	.17	.22	.88	.62	.57	.19	.25	.022	
#3	.21	.23	.85	.58	.62	.18	.26	.017	

尚、Fe-Ti-B は C.06%, B 1.3%, Ti 19.9% のものである。これ等のチャージの Jominy テスト硬化能曲線は第 1 図の如くであつた。これ等の曲線から硬化能指



第 1 図

数として、理想焼入直径 (吋) を換算し又成分について計算^{*)}してそれぞれ D_r'', D_{rc}'' とすると下記の如くなる。(B 処理後の G>8)

	B 前		粒 G	B 後		BのM.F.	同 左
	D _r ''	D _r ''		D _r ''	D _r ''		
#1	2.0	2.05	7	4.2	4.9	2.4	2.0
#2	2.2	2.4	7.5	4.6	4.5	1.9	2.0
#3	2.5	2.6	7	5.3	5.5	2.1	2.2

III. 冷却變態機構に関する實驗並びに結果

1. 変態点に関して 7mmφ の試片を用いディラレーションした結果を示すと次の如くであつて、炭素量による Ac 点の変動及び、硬化能の変化による空冷変態点 Ar (冷却速度: -7~8°C/sec at 700°C) の変化の様子が知られる。(°C) Ac 点に対する B 処理の影響は前報^{*)}の如く、低炭素高クロムの場合と異なり著しい上昇は示しておらず 5°C 以内で実用上の問題とするに足らない。