

合金鑄鉄の高温度における硫化腐食について*

中 井 弘**

Sulphidation of Alloy Cast Iron at High Temperatures.

Hiroshi NAKAI

Synopsis:

The sulphidation of iron and steel at high temperatures is lately discussed in many literatures. The author has experimented on the sulphidation of cast iron at high temperatures. The following experimental results were obtained.

(1) Al, Cr, Cu, Mn, Si, V, Zr gave good effect on the sulphidation-resistance of cast iron when added in a small quantity, especially Al, Cr, Zr showed remarkable effect. The addition of Al, Mo, W enhanced the sulphidation-resistance of cast iron with increase of their additions, but the W raised it in a slight ratio. In the case of Cu and Zr, the addition in excess rather increased the sulphidation rate. Ti was found to give no good effect.

(2) The alloying element seemed to concentrate on the inner or outer layer of sulphide coating and to make it compact, consequently to develop the sulphidation-resistance. In this experiment, the sulphide coating of alloy cast iron resembled that of ordinary cast iron.

I. 結 言

一般に硫黄ガスを伴う工業においては、低合金の鋼あるいは鑄鉄が使用せられる。まれには高合金のものも使用せられるが、まだ経済的見地から一般化していない。すなわち、充分な耐食性をもたない材料が一般に使用せられているわけである。

従つて合金元素の鋼あるいは鑄鉄の硫化腐食におよぼす影響について種々の報告が発表されている。筆者はさきに普通鑄鉄の高温度における硫化腐食について報告したが、今回は合金元素の鑄鉄の硫化腐食におよぼす影響について報告する。

II. 従 来 の 研 究

合金元素の鋼あるいは鑄鉄の硫化腐食におよぼす影響については多くの研究が見られるが、これらを合金元素別に総括してみるとつぎのごとくである。

アルミニウム Fe-Al 合金は Al 量の増加とともに、450°C 以上では S 蒸気、H₂S ガスおよび H₂S 混合気に対する抵抗力を増大し^{1)~3)}、900°C 以上では耐硫化性を悪化する⁴⁾。C を含む Fe-Al 合金の場合も同様 Al 添加により反応速度がおそくなる⁵⁾。

Al 鋼も液状 S 中で⁶⁾また Al 9% を含む鑄鉄も H₂S 雰囲気中で⁷⁾それぞれ耐硫化性が改善された。

クロム Fe-Cr 合金は、液状 S 中においても⁸⁾H₂S 雰囲気においても⁹⁾約 500°C 以上で、Cr 12~15% の添

加により耐食性を増大する⁵⁾⁸⁾⁹⁾。

Cr 鋼は各種硫黄雰囲気において Cr 量につれて耐硫化性を増大し、特に Cr 15% 以上でその特性が著しい⁶⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾が、500°C 以上ではその耐硫化性はあまり良好でなく高 Cr 量が必要とされる^{13)~21)}。

銅 Fe-Cu 合金は液状 S 中において Cu 2% までの添加ではほとんど耐硫化性に影響をうけない¹⁾。

Cu 鋼は Cu 4% までの成分範囲で、700~1100°C の硫黄雰囲気において良好な結果を示す場合と示さない場合とがある¹¹⁾。

マンガン Fe-Mn 合金は液状 S 中では Mn 量の増加に伴い耐食性を増大する¹⁾が、H₂S 雰囲気では 900°C 付近においては少量の Mn によりかえつて腐食をはやめ、高 Mn 量を必要とする³⁾。また SO₂ 雰囲気では普通炭素鋼と同程度の耐食性しかない¹⁵⁾という説もある。Mn は C を含む Fe-Mn 合金においても腐食を阻害する効果が少ない⁵⁾。さらに Mn は合金の腐食に際してその大きな dimension のためにかえつて腐食抵抗を減ずるともいう⁹⁾。

モリブデン Fe-Mo 合金は液状 S 中において著しく硫化層を生じやすくなる¹⁾。

Mo 鋼は低 Mo 量においては、700~900°C の SO₂ 雰囲気中で硫化量を増加する場合と減少する場合が

* 昭和29年4月、31年4月および32年9月本会講演大会にて発表

** 早稲田大学第一理工学部金属工学科

ある¹¹⁾。また Fe-Mo 合金と同じく Mo 鋼も液状 S で Mo により耐硫化性を劣化する⁶⁾。

珪素 Si は Fe の H₂S ガスによる腐食をわずかな成分範囲においてのみ防止し、Si 1.6% までは何の影響も与えない⁶⁾。

Si 4% を含む鋼は SO₂ 雰囲気中において 900°C 以下では普通炭素鋼より腐食量が少なく、900°C 以上では腐食量が同じであつた¹⁵⁾。

チタン Ti 鋼は 700~1100°C の SO₂ 雰囲気中で 0.8% までの Ti 含有量において、腐食が激しくあらわれない場合と、腐食が促進される場合とを示した¹¹⁾。

ヴァナジウム Fe-C 合金は S 蒸気中で 900°C において V の添加により耐硫化性が向上した⁶⁾。

V 鋼は液状 S 中では耐硫化性が劣化する⁶⁾

タンゲステン Fe-W 合金は S 蒸気中で 455°C において、W 量の少ないうちは硫化層を生じ難いが、3%

以上になると硫化層を生じやすくなる¹¹⁾。

ジルコニウム Zr を添加した鉄鋼の耐硫化性に関する報告は見当らない。

III. 試料調製および実験方法

試料はすべて Table 1 のごとく普通鑄鉄に添加金属あるいは合金を加え、クリプトル炉もしくは高周波電気炉で溶製し、乾燥砂型に鑄込んで作製した。なお試料成分の調整には電解鉄、Fe-Si 合金を使用した。作製試料の分析結果は Table 2 のごとくであつた。また各試料の顕微鏡組織はつぎの通りである。

アルミニウム鑄鉄 試料 A-5 までは黒鉛粗大化しフェライトが安定している。A-6 以後は黒鉛が次第に減少しフェライトは増加する。A-8, A-9 には Fe, Al の複炭化物らしいものも見られる。

クロム鑄鉄 B-4 まで黒鉛、パーライトが微細化

Table 1. Data for preparation of samples.

Alloy cast iron	Melting furnace	Chemical composition of charge (%)				Section of the sample bar (mm)
		Additions	Ordinary cast iron			
			C	Si	Mn	
Al cast iron	Kryptol furnace	Al (Al 99.6)	2.95	1.95	0.31	20×15
Cr cast iron	Kryptol furnace	Fe-Cr (Cr 67.0, C 6.0)	3.28	2.26	0.52	15×15
Cu cast iron	Kryptol furnace	Cu (Cu 99.9)	3.90	1.20	0.50	25φ
Mn cast iron	Kryptol furnace	Fe-Mn (Mn 87.0, C 1.5)	3.45	1.45	0.60	15×15
Mo cast iron	Kryptol furnace	Fe-Mo (Mo 43.92, C 0.11)	4.03	1.20	0.42	15×15
Si cast iron	Kryptol furnace	Fe-Si (Si 75.48, C 0.06)	2.95	1.95	0.31	15×15
Ti cast iron	H.f. induction furnace	Fe-Ti (Ti 25.8, C 0.07)	3.90	1.21	0.45	12×12
V cast iron	H.f. induction furnace	Fe-V (V 47.13, C 0.21)	3.90	1.20	0.50	12×12
W cast iron	H.f. induction furnace	Fe-W (W 71.61, C 0.95)	3.90	1.20	0.50	12×12
Zr cast iron	H.f. induction furnace	Si-Zr (Zr 43.51, Si 37.89)	3.90	1.21	0.45	12×12

Table 2. Chemical composition of alloy cast iron.

Al cast iron	Cr cast iron		Cu cast iron		Mn cast iron		Mo cast iron		Si cast iron		Ti cast iron		V cast iron		W cast iron		Zr cast iron				
	Marks	Al %	Marks	Cr %	Marks	Cu %	Marks	Mn %	Marks	Mo %	Marks	Si %	Marks	Ti %	Marks	V %	Marks	W %	Marks	Zr %	
A-1	0.00	B-1	0.00	C-1	0.00	D-1	0.22	E-1	0.00	F-1	1.70	G-1	0.00	H-1	0.00	I-1	0.00	J-1	0.00		
A-2	1.14	B-2	0.48	C-2	0.61	D-2	0.59	E-2	1.39	F-2	3.26	G-2	0.01	H-2	0.25	I-2	1.44	J-2	0.09		
A-3	1.80	B-3	0.51	C-3	1.04	D-3	1.57	E-3	2.28	F-3	3.78	G-3	0.33	H-3	1.57	I-3	2.81	J-3	1.85		
A-4	2.85	B-4	1.06	C-4	1.60	D-4	1.83	E-4	2.93	F-4	4.37	G-4	0.85	H-4	2.74	I-4	3.96	J-4	2.77		
A-5	3.03	B-5	1.42	C-5	2.75	D-5	2.87	E-5	4.04	F-5	4.93	G-5	1.17	H-5	4.53	I-5	4.99	J-5	3.56		
A-6	4.88	B-6	2.27	C-6	3.80	D-6	3.46	E-6	4.91	F-6	6.39			H-6	5.82	I-6	6.09	J-6	4.44		
A-7	6.34	B-7	6.83	C-7	4.80	D-7	3.99	E-7	5.80	F-7	6.52			H-7	8.38	I-7	7.14	J-7	6.66		
A-8	9.00	B-8	8.90			D-8	4.53	E-8	6.86	F-8	5.57					I-8	8.80				
A-9	10.00	B-9	9.86			D-9	5.05	E-9	7.70	F-9	9.72					I-9	10.47				
		B-10	11.19			D-10	6.10	E-10	8.80												
								E-11	10.44												
Average	C	2.91	3.07	3.81	3.01	2.81	2.88~1.64	3.77	3.50	3.70	3.70										
%	Si	1.68	2.07	1.40	1.91	1.61		1.20	1.31	1.35	2.91										

している。その後黒鉛は次第に消え炭化物があらわれてセメンタイトの安定した白鉄組織となる。

銅鑄鉄 C-4 まで黒鉛は粗大化している。その後黒鉛は微細化し遊離セメンタイトも減少する。素地はパーライトである。

マンガン鑄鉄 D-3 まで鼠鉄組織を示す。その後次第に変化して D-9 で白鉄組織となる。

モリブデン鑄鉄 すべて白鉄組織を示す。Mo 量の増加につれてレデブライトがあらわれる。

珪素鑄鉄 Si 量の増加につれて黒鉛粗大化し、素地はパーライトからフェライトに変化する。ただし Si 量の増加につれて C 量は減少する。

チタン鑄鉄 Ti 量の増加につれてフェライトが増大し、黒鉛は片状がくずれてくる。

ヴァナジウム鑄鉄 V によりレデブライトがあらわれる。V 量の増加につれて黒鉛減少し、H-7 には炭化物が見られる。

タングステン鑄鉄 I-6 から白鉄組織となる。W 量が多くなると複炭化物も見られる。

ジルコニウム鑄鉄 鼠鉄組織から J-3 で共晶黒鉛となる。Zr 量が増すと炭化物らしいものがあらわれフェライトも増大する。

これら鑄造試料から $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ の立方体をつくり、表面をエメリー紙 1-0 番まで研磨して硫化試験に供した。

硫化試験用ガスは H_2S ガスで、試験装置は前報のごとく²²⁾Kipp 装置とその改良型を使用した。試験方法も同様である。

またさらに各鑄鉄の腐食生成物についても化学分析、顕微鏡観察などにより検討を加えた。

IV. 実験結果およびその考察

1. 硫化量の変化

試験温度 900°C において 10h 硫化試験を行なった結果は Fig. 1 のごとくである。

アルミニウム鑄鉄 Al 3% 付近までは急激に耐硫化性が増大し、爾後 10% 付近まで拋物線的にゆるやかに硫化量が減少する。

クロム鑄鉄 Cr 2% 付近までは硫化量が急激に減少し、爾後硫化量の減少はゆるやかとなる。

銅鑄鉄 Cu 0.5% 付近までは少しく耐硫化性が向上するが、Cu 量が増加すると耐硫化性はかえって劣化する。

マンガン鑄鉄 Mn 2% 付近までは相当耐硫化性が増大するが、それ以上の Mn の添加にはほとんど効果が

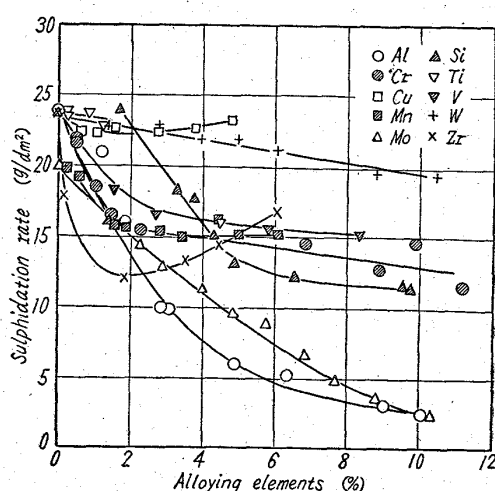


Fig. 1. Relation between alloying elements and sulphidation rate.

認められない。

モリブデン鑄鉄 Mo の添加により耐硫化性は急激に向上し、Mo 9% 付近まではほとんど直線的に硫化量が減少する。

珪素鑄鉄 Si 5% 付近まで硫化量が急激に減少し、爾後は硫化量に変化がない。Si 6% 以上における試料の C 量の変化を考慮に入れる必要がある。

チタン鑄鉄 Ti 含有による硫化量の変化はほとんど認められない。

ヴァナジウム鑄鉄 V 2% 付近まで急激に硫化量が減少し、爾後 V 量につれて硫化量はゆるやかに減少する。

タングステン鑄鉄 W の含有により硫化量はゆるやかに減少する。

ジルコニウム鑄鉄 Zr 2% 付近までは硫化量が急激に減少し、また Zr 量が増加すると硫化量が増大する。

各合金鑄鉄はそれぞれ C, Si などの成分が異なるゆえ、耐硫化性を定量的に比較することは困難であるが、それらの傾向を総合してみるとつきのごとくである。

すなわち試験は合金添加量をほとんど 10% 以下に留めているが、少量添加により耐硫化性を向上せしめる傾向の強いものは Al, Cr, Cu, Mn, Si, V, Zr で、中でも Al, Cr, Zr などの傾向は著しいものがある。また実験範囲の全成分にわたって耐硫化性を向上せしめる傾向のものは Al, Mo, W であるが、W はその傾向が微弱である。特に注目されるものは、少量添加の効果が大きであるのにそれ以上の添加が耐硫化性を劣化せしめる元素で、Cu, Zr がそれに相当し Zr の傾向は非常に顕著である。Mn もこの傾向に少しく類似している。Ti はほとんど効果を示さなかつた。

Table 3. Chemical analysis of sulphide coating.

Marks of samples		A-8	B-10	C-7	D-6	E-11	F-6	G-5	H-7	I-9	J-6
Alloying elements		Al %	Cr %	Cu %	Mn %	Mo %	Si %	Ti %	V %	W %	Zr %
Sulphide coating	Outer layer	33.40	7.46	19.40	2.30	0.23	1.55	0.06	Trace	Trace	8.26
	Inner layer	6.71	10.43	11.40	3.03	16.52	3.83	1.07	"	0.20	2.61
Samples		9.00	11.19	4.80	3.46	10.44	6.39	1.17	8.38	10.47	4.44

2. 腐食生成物

合金元素が鑄鉄の硫化量に与える影響を検討する意味で、各鑄鉄の腐食生成物について調査を行なった。

生成硫化被膜は保護的であるという説⁹⁾¹⁹⁾²³⁾²⁴⁾と保護的でないという説¹²⁾があるが、保護的であるとする方が前の実験結果からも妥当と思われる。

また形成される合金元素の硫化物の高融点によつても優れた耐食性が得られるはずである。

各鑄鉄の硫化被膜は前報の普通鑄鉄のそれとよく似ており、その肉眼および顕微鏡観察はつきのごとくである。

アルミニウム鑄鉄 硫化被膜の内外層とも普通鑄鉄のそれらより緻密で、特に外層は Al 量の増加とともに格段の緻密さを増す。Al 鑄鉄のすぐれた耐硫化性は腐食生成物の保護的な性質に起因するといつてよい。

Al が生成被膜に分布する状態は Table 3 のごとくで、外層に多く拡散していることが認められる。この Al の凝集により外層が緻密化されるのであろう。

また Fe-Al 合金の耐食性は形成される硫化物層の高融点による⁴⁾ともいわれているが、実験範囲の成分では Al の硫化物は認められず、この説を明らかにすることは出来なかつた。

クロム鑄鉄 硫化被膜内層が著しく緻密である。外層も普通鑄鉄のものよりは幾分緻密である。

Cr の被膜内外層における分布を見ると、Table 3 のごとく比較的内層に多く凝集している。これは Fe-Cr 合金⁵⁾⁹⁾²³⁾、Cr 鋼¹⁷⁾の場合と同じで、F. J. BRUNS はこれにより Fe イオンの拡散が妨げられるといつている¹⁷⁾。Cr が内層の緻密化に関係していることはあきらかである。

銅鑄鉄 硫化被膜は内外層ともあまり緻密ではないが、Cu 1% 付近まではともに比較的緻密である。Cu 量の増加とともに被膜は厚くなり、Cu 5% 付近では普通鑄鉄のものよりもむしろ厚くなる。内層と金属部との境界には粒界腐食が認められる。

Cu の被膜各層における分布は Table 3 の示すごとく試料成分の割合よりもはるかに多くなつている。特に

外層にこの傾向が著しい。Cu は Fe よりも S に対する親和力が大であるためこの傾向があらわれたのである。

マンガン鑄鉄 硫化被膜は内外層とも幾分緻密である。Mn 量の増加とともに緻密さも少しく増すが大した変化はない。

Mn の硫化被膜内外層における分布は Table 3 のごとくで、Mn は内層に少しく凝集しているが、試料成分よりも幾分少ない。これは Fe-C-Mn 合金の場合⁵⁾とよく似ている。Mn は S との親和力が Fe のそれとほとんど似ている。そのため大きな効果があらわれないのであろう。

モリブデン鑄鉄 硫化被膜内外層とも Mo 量につれて緻密さを増すが、外層には大きな変化はない。内層は相当緻密さを増す。

Mo の硫化被膜内外層における分布は Table 3 のごとく、外層に僅少で内層に凝集している。Mo が被膜内層の緻密化に関係していることが考えられる。

珪素鑄鉄 Si 量が增大するにつれて硫化被膜内層は2層に分かれ、純然たる内層と金属部との間に両者の混合帯があらわれる。この混合帯は顕微鏡観察によると結晶粒界に S ガスが浸入して作られているようである。この S の粒界への浸入も Si 量がさらに増加すると減少し金属部の濃度が増大する。純然たる内層は Si 量が増加するにつれて厚さを減じ、Si 9% 付近になると片状のみとなる。また Si 5% 付近までは普通鑄鉄より緻密さが著しくすぐれているが、その後はほとんど変化しない。

Si の被膜内外層における分布は、Table 3 のごとくともに僅少であるが、内層の方に多く凝集している。特徴ある被膜内層が耐食性に関係を有しているようである。

なお試料はすべて C 量を異にしているが、F-1~F-5 には C 量に大きな相違がない。前報²²⁾によれば鑄鉄成分範囲では C は耐硫化性を劣化せしめるゆえ、C による影響も考慮に入れる必要がある。

チタン鑄鉄 硫化被膜内外層とも普通鑄鉄のそれら

と大した変化がない。

Ti の内外層における分布は Table 3 のごとく試料成分の割合よりも僅少であるが、内層に凝集し外層にはほとんど存在しない。Ti の存在が耐硫化性にほとんど影響を与えないのは、Ti が被膜の緻密化に役立たないからであろう。

ヴァナジウム鉄 Si の場合と同じく硫化被膜内層に内層部と金属部との混合帯が存在する。純然たる内層はV量の増加につれて緻密さを増し、V 8%付近のものは著しく緻密となつている。混合帯はV量につれて金属の濃度が増し硫化物の部分が少なくなる。この部分にはやはりSの粒界腐食が観察される。外層もV量の増加につれて緻密となる。

Vは Table 3 のごとく硫化被膜内外層にほとんど存在せず、実験範囲の試料成分では被膜への拡散が少ないのかも知れない。しかし定性的には内層への存在が確認されるから、やはりVが被膜内層を緻密化させるものと思われる。VはSに対する親和力がFeのそれよりも弱いから拡散量が少ないのであろう。要するに被膜の緻密化によつて硫化量は減少する。

タンゲステン鉄 硫化被膜内外層ともW量につれて緻密となるが、内層の方がその傾向が強い。

Wの内外層における分布も Table 3 のごとく内層にわずかに存在するのみである。従つてWは主として硫化被膜内層の緻密化により鉄の耐硫化性を向上せしめるといえよう。

ジルコニウム鉄 硫化被膜外層ははじめ比較的粒子が粗いが、Zr 2% 付近で特に緻密となり、Zr 量の増加とともにまた粒子が粗大となる。内層は Zr 量につれて緻密さを変えない。

Zr の被膜内外層における分布は Table 3 のごとく試料成分の割合よりいずれも多く、特に外層に著しく凝集している。すなわち Zr が被膜外層の緻密化により鉄の耐硫化性に影響を与えていることは明らかである。

以上総括してみると、硫化被膜の内外層の緻密化が鉄の硫化量に大きな影響を与えていることがわかる。各合金成分の被膜内外層の分布は、Vの場合を除いて外層に凝集するもの、内層に凝集するものに大別されるが、いずれの場合も層の緻密化に影響しているようである。外層に凝集するものは Al, Cu, Zr で、Cu, Zr がともに多量に添加されると耐硫化性を劣化せしめるのは注目に価する。内層に凝集するものはその他の元素で、Cr, Mn, Si, V は少量添加の効果が大きい。

また被膜内に生成される合金元素の硫化物の高融点により、被膜が安定化して耐硫化性が向上することも考

えられるが、実験範囲の成分では合金元素の硫化物を判定することは困難で、わずかに合金元素の存在により硫化物の生成を推測するのみであつた。

さらに各鉄の組織が硫化量に影響を与えるであろうことも予想されたが、前報によれば試験温度においては鉄の組織は硫化量にほとんど影響を与えない²²⁾ので、組織による考察は省略した。

V. 結 言

合金鉄の高温度における硫化腐食について実験し、つぎの結論を得た。

1) Al, Cr, Cu, Mn, Si, V, Zr は少量添加により鉄の耐硫化性を向上せしめる、特に Al, Cr, Zr はその傾向が著しい。Al, Mo, W は実験成分範囲では全成分にわたつて硫化量を減少せしめるが、Wはその傾向が弱い。Cu, Zr は多量に添加されると鉄の硫化量をかえつて増大せしめる。Ti についてはほとんど効果が認められなかつた。

2) 合金元素は硫化被膜内外層にそれぞれ凝集して被膜を緻密化し、硫化量の増減に影響を与えるようである。実験成分範囲では合金鉄の硫化被膜は普通鉄のそれによく似ている。(昭和 36 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 村上武次郎, 長崎久弥: 日本金属学会誌, 4 (1940) 7, 201
- 2) F. K. NAUMANN: Chemische Fabrik, 11 (1938) Nr. 31/32, 365
- 3) W. BAUKLOH und E. SPETZLER: Korrosion u. Metallschutz, 16 (1940) 4, 116
- 4) H. GRUBER: Z. Metallkunde, 23 (1931) 5, 151
- 5) 芹田 陽: 鋳物, 30 (1958) 2, 85
- 6) J. R. WEST: Chemical Engineering, 53 (1946) 10, 223
- 7) V. M. NIKIFOROVA & N. A. RESHETKINA: Metallurgical Abstracts, 26 (1958~9) 1, 81
- 8) P. V. GELD & O. A. ESSIN: British Chemical Digest, 2 (1948), 225
- 9) E. DITTRICH: Chemische Fabrik, 6 (1933) Nr. 2, 25; 10 (1937) Nr. 13/14, 145
- 10) O. KUBASCHEWSKI u. O. von GOLDBECK: Metalloberfläche, 8 (1954) 3, 34
- 11) C. SYKES & H. T. SHIRLEY: "Symposium on High Temp. Steels & Alloys for Gas Turbines", The Iron & Steel Inst. (U.K.), 1951, 53
- 12) A. WHITE & L. F. MAREK: Industrial & Engineering Chemistry, 24 (1932) 859
- 13) J. VERÖ: Chemisches Zentralblatt, 1 (1942), 1302
- 14) E. B. BACKENSTO, R. E. DREW, J. E. PRIOR

- & J. W. SJOBERG: Corrosion, 14 (1958) 1, 235 t
- 15) A. PREECE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 147 (1943) 1, 43
- 16) P. W. SHERWOOD: Werkstoffe u. Korrosion, 9 (1958) 5, 273
- 17) F. J. BRUNS: Corrosion, 13 (1957) 1, 27 t
- 18) E. B. BACKENSTO, R. E. DREW & C. C. STAPLEFORD: Corrosion, 12 (1956) 1, 6 t
- 19) E. B. BACKENSTO, R. E. DREW, R. W. MANUEL & J. W. SJOBERG: Corrosion, 12 (1956) 5, 235 t
- 20) G. SORELL & W. B. HOYT: Corrosion, 12 (1956) 5, 213 t
- 21) W. G. RICHARDS: Werkstoffe u. Korrosion, 10 (1959) 2, 74
- 22) 中井 弘: 鉄と鋼, 46 (1960) 6, 652
- 23) R. L. PICKETT & W. P. WOOD: Trans. Amer. Soc. Metals. 22 (1934), 361
- 24) S. P. EWING: Corrosion, 11 (1955) 11, 497 t

オーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響について*

足 立 彰**・水 川 清***

Effect of Zirconium on Austenitic Grain Size in Iron and Steel.

Akira ADACHI and Kiyoshi MIZUKAWA

Synopsis:

The effect of zirconium compounds on the austenitic grain size refining and grain-coarsening temperature was studied by adding ferrozirconium to the pure irons which had contained oxygen, nitrogen or carbon respectively. It was found that the grain size was refined and its coarsening temperature was enhanced by the presence of zirconium nitride or zirconium carbide; and that the nitride was more effective than the carbide, but zirconium in solid solution or in oxide gave no effect on them. The amount of zirconium nitride required for grain refining was about 0.035%, but its effect was not so remarkable as that of aluminum nitride. In order to clarify the behaviour of zirconium nitride as a grain-growth inhibitor, some considerations were made on the experimental results obtained with the specimens which had been heat-treated at various temperatures.

I. 緒 言

オーステナイト結晶粒度調整法として古くから内外の製鋼場で Al 添加法が採用されていたのは、Al が価格も安く、かつ効果的なためであるが、ある添加量の範囲ではかえって粗大化温度が低下したり¹⁾、混粒²⁾、砂きず³⁾が生じたりする欠点があつた。さらに Al 処理鋼の致命的な欠陥は、中型の中炭素鋼塊に縦割れを発生せしめる危険の大きいことである³⁾。またその結晶粒微細化機構についても種々な説が述べられていたが判然とせず、したがって適当な微細化調整法が確立されなかつた。最近にいたり Al の窒化物が重要な因子であると考えられるにいたり⁴⁾、Al 処理鋼の製鋼技術は向上しつつあるとはいえ AlN 固有の性質などにより上述の諸欠陥をすべて改善することは困難であつた。窒化物が重要な因子であるならば、Al より窒素との親和力の強い Zr, Ti などの元素はより安定な窒化物を生成し、結晶粒微細化な

らびに粗大化阻止剤として効果的なことが期待される。Zr についてはすでにその一部を報告したが⁵⁾、Zr 化合物を型態別に定量することにより、結晶粒度におよぼすその影響をさらに明らかにし、同時に γ 鉄中における加熱温度による ZrN の挙動を調査し、その結晶粒成長阻止作用を明らかにせんとした。

II. 実験方法

固溶した金属 Zr およびその酸化物、窒化物、炭化物などの個々の Zr 化合物の結晶粒度におよぼす影響を明らかにするため、純鉄およびこれに O, N, C のそれぞれを含んだ試料を溶製し、Ar 雰囲気中でこれらに種々の割合で Fe-Zr を添加し、Zr 化合物を型態別に定量し、880~1130°C の間の結晶粒度との関係を求めた。ま

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 大阪大学工学部 工博
