

# 高硫黄含有鋼中の硫化物の加工による 変形および Zr 添加の影響について\*

加 藤 剛 志\*\*

## On the Deformation of Sulfides in High-Sulphur Steels by Working and the Effect of Zr Addition.

Kōsī KATŌ

### Synopsis:

Experiments were performed to make clear the true nature of harmful effects of sulfides on mechanical properties and workability etc. of high-sulphur steels such as S-type or S-Pb-type free-cutting steels, and to solve these problems from the results. Various experimental specimens were melted by an atmosphere-controlling high-frequency furnace, and then studies were made on the morphology, deformation of sulfides by working and their effect for the toughness in the length and breadth direction of steels.

The results obtained were as follows; (1) Excess Al or Si in steels elongated sulfides remarkably by working, and this tendency was found also on increase of Mn/S ratio in steel.

(2) There was a large difference between the toughness in the length and breadth direction in such materials, and the toughness in the breadth direction was very inferior to the length direction. (3) On the contrary, decrease of Mn/S ratio or existence of oxygen in steel restrained the elongation of sulfide due to working. (In this case, MnS presumably dissolved FeS or (Fe, Mn) O, or they existed together.) (4) However, the small Mn/S ratio materials was liable to be cracked by hot working. The fact was ascribed to high temperature brittleness. (5) Each problem abovementioned could be solved by a displacement of part of the Mn with the Zr.

### I. 緒 言

硫黄快削鋼，超快削鋼のように材料の被切削性向上の目的で硫黄を添加した鋼には多量の硫化物が存在している。その硫化物の大きさ，形，分布状態などが被切削性に影響すること，および加工によつて硫化物が伸ばされた方向に対して平行および直角の両方向において材料の機械的性質が異なること，特に衝撃値のような靱性を現わす数値が直角方向においてかなり劣ることなどが問題とされている。このような硫化物の関連する現象の本質を明らかにするためにまず比較的単純な高硫黄含有鋼を溶製し，その硫化物の形態，鋼の加工過程における硫化物の変化などについて種々検討を加えた。これを基にして上述の問題点を解決する一手段として，最近鋼の拡張力の増加，鑄鉄の靱性の向上などの目的で使われている Zr を取り上げて Mn と併用し，その硫化物の挙動におよぼす影響について調査した。その結果，被切削性に好ましいとされている硫化物の形状，分布を得ることが出来，かつ加工方向に対し，平行および直角方向のシャルピー衝撃値の差を少なくすることが出来た。

### II. 鋼塊および鍛造状態における硫化物

#### 1. 実験試料の調製

実験用の材料の溶製に際し硫化物の挙動に顕著な影響をおよぼすと考えられる因子として広く使用されている Al または Si などの脱酸剤元素，硫化物の組成を大きく左右する Mn/S 比および鋼の脱酸程度，すなわち酸素含有量などを取り上げ，それぞれこれらの特性が現われるように小型の雰囲気調整高周波誘導炉を用いて約 7 kg の鋼塊を溶製した。作成した実験試料の要点は次の通りである。①電解鉄を原料とし，真空中で炭素による脱酸を行なった後，溶湯に S と Mn の量を種々変化させて添加した，酸素含有量の極く少ない状態における Mn/S 比の異なる試料，②①の状態において Al または Si をやや多量に添加した試料，③電解鉄を脱酸しないで S と Mn のみを添加した試料，以上のごとくにして得られた各鋼塊試料の化学成分を Table 1 に示す。

\* 昭和 36 年 10 月本会講演大会にて発表

\*\* 大同製鋼株式会社研究所

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Sol. Al	Insol. Al	O	Mn/S ratio
623	0.02	0.02	tr.	0.002	0.402	0.01	tr.	tr.	<0.002	<0.002	0.066	—
624	0.01	0.02	0.38	0.002	0.398	0.01	tr.	tr.	<0.002	<0.002	0.053	0.95
599	0.03	0.02	0.23	0.007	0.136	0.01	tr.	tr.	<0.002	<0.002	0.0025	1.69
630	0.03	0.02	1.78	0.004	0.708	0.01	0.02	tr.	0.44	<0.002	0.0032	2.51
625	0.01	0.02	1.47	0.002	0.420	0.01	tr.	tr.	<0.002	<0.002	0.0131	3.50
651	0.01	0.02	1.47	0.001	0.409	0.01	0.02	tr.	<0.002	<0.002	0.0246	3.59
650	0.01	0.02	1.33	0.001	0.354	0.02	0.02	tr.	<0.002	<0.002	0.0198	3.76
629	0.01	0.02	3.34	0.004	0.500	0.01	0.03	0.06	<0.002	<0.002	0.0039	6.70
605	0.04	0.45	1.21	0.009	0.134	tr.	tr.	tr.	<0.002	<0.002	0.0040	9.03
602	0.04	0.03	1.38	0.008	0.137	tr.	tr.	tr.	<0.002	<0.002	0.0060	10.07

Table 2. Figure of sulfides in steel ingots.

Specimen No.	Mn/S ratio	Figure of sulfides observed by an optical microscope	Crystal structures of sulfides	Remarks
623	—	Sulfides appeared mainly filmy on the grain boundary.	FeS	
624 599	0.95 1.69	Filmy sulfides were broken, besides globular sulfides existed.	FeS + $\alpha$ MnS	
625	3.50	Globular sulfides existed on the grain boundary and within the grain.	$\alpha$ MnS + FeS	
629	6.70	Many globular sulfides existed on the grain boundary and within the grain.	$\alpha$ MnS(FeS)	
630	2.51	Sulfides appeared globular and like a firework.	$\alpha$ MnS + FeS	Al 0.5% added
605 602	9.03 10.07	The same as No. 629	$\alpha$ MnS + FeS	Si 0.5% added
650 651	3.76 3.59	The same as No. 625	$\alpha$ MnS (FeS)	

Remarks: The minor composition is shown by ( ).

## 2. 鋼塊中の硫化物の形態

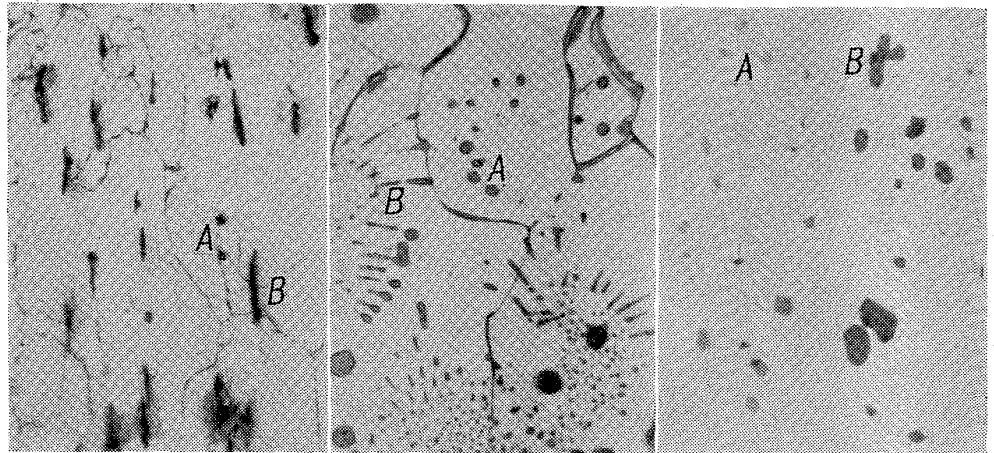
Table 1 の各試料中に観察される硫化物の特徴はそれぞれ Table 2 に示す通りである。また各試料についてクリンガーコック式電解分離装置により硫化物を抽出してX線解析した結果を併示した。これより、①Mn/S比が小さい時(約1以下)は FeS が主成分であり Mn/S がそれ以上になると  $\alpha$ MnS と FeS の共存、さらに  $\alpha$ -MnS 主成分へと移行する。②形状は FeS の含有が多い時は膜状に粒界に出現し、MnS が多くなると次第に粒状化し、かつ粒内にも分布するようになる。③ Al を添加した No. 630 の硫化物は Fig. 1 の写真に示すように粒界、粒内を問わず一面に粒状 (A) および火花状に尾を引いた細長い硫化物 (B) の2種類の形のものから成っている。④酸素含有量の多い No. 650, 651 では Mn/S 比の似ている No. 625 の形状と同じで組成に

も大きな影響はみられない。⑤ Si を添加した No. 605 の硫化物も No. 625 ないしは 650, 651 と殆んど変わらないなどのことを認めた。

## 3. 鍛造による硫化物の変化

各鋼塊試料を半分に縦断してそれぞれ1150°C × 30' 加熱後、鍛造比 8 に鍛伸して 20mm 丸棒とした。鍛造に伴う各試料中の硫化物のおもな変化は次の通りである。  
① FeS に富んだ膜状硫化物はいくつかに切断される。  
② MnS に富んだ粒状硫化物は Fig. 1 の例に示すように鋼塊中ではほとんど丸い粒状を示したものが鍛造によつて多かれ少なかれいずれも鍛伸方向に伸ばされた。  
③ Al を添加した No. 630 の硫化物も鍛伸方向に長く伸びて始めに粒状 (A) と伸びたもの (B) の2種類の形状が観察されたものがほとんど (A), (B) の区別が出来ない状態となつた。すなわち粒状 (A) のものはかなり

伸びたことがわかる。④ Si を添加した No. 605 の硫化物も全般に鍛伸方向に細長く伸びたが、Fig. 1 にみられるように個々の硫化物を観察すると(A), (B)で示したごとく特に細長く伸びたものとほとんど伸びてないものがあることが判る。⑤酸素含有量の多い No. 650 および 651 の硫化物は鍛伸方向に伸びてはいるがその程度は No. 605, 630 あるいは 625 などと比べると非常に小さい。また



No. 605  
Si=0.45% as-forged.  
Etched by 2% nital

No. 630  
Al=0.44% as-cast.  
Etched by 2% nital

No. 650  
O=0.0198% as-forged.  
No etch

Fig. 1. Figure of sulfides in ingots or forged specimens. ×450 (2/3)

同じ試料の中で伸びやすい硫化物 (B) と球形に近い硫化物 (A) が存在することは他の試料と共通している。

⑥各硫化物の組成はいずれも MnS の含有量の多い方へすなわち、FeS の一部が MnS に移行するのが認められた。これを Table 3 に示す。

4. 鍛造による割れの発生

鍛造過程中 No. 623, 624, 599 および 630 の各試料に高温脆性による横割れが発生した。特に 623 と 624 では著しかった。いずれも Mn/S 比の小さい FeS rich な試料である。これらの試料を腐食して割れの近傍をレプリカ法により電子顕微鏡で詳細に観察したところ (Fig. 2) 次のような興味ある結果がえられた。①割れは Mn/S の小さい 623, 624 および 599 ではジグザグの曲線状に 630 では比較的直線状に発生した。②割れの近くの結晶粒の中に亀甲状のヒビの入ったところが存在し、その部分は試薬により腐食されていない。③この部分の内部には他の部分に見られるような硫化物が存在することは極く稀れである。しかし、さらに詳細な検討は別に

行なう予定である。

III. 電子回折による個々の硫化物の同定

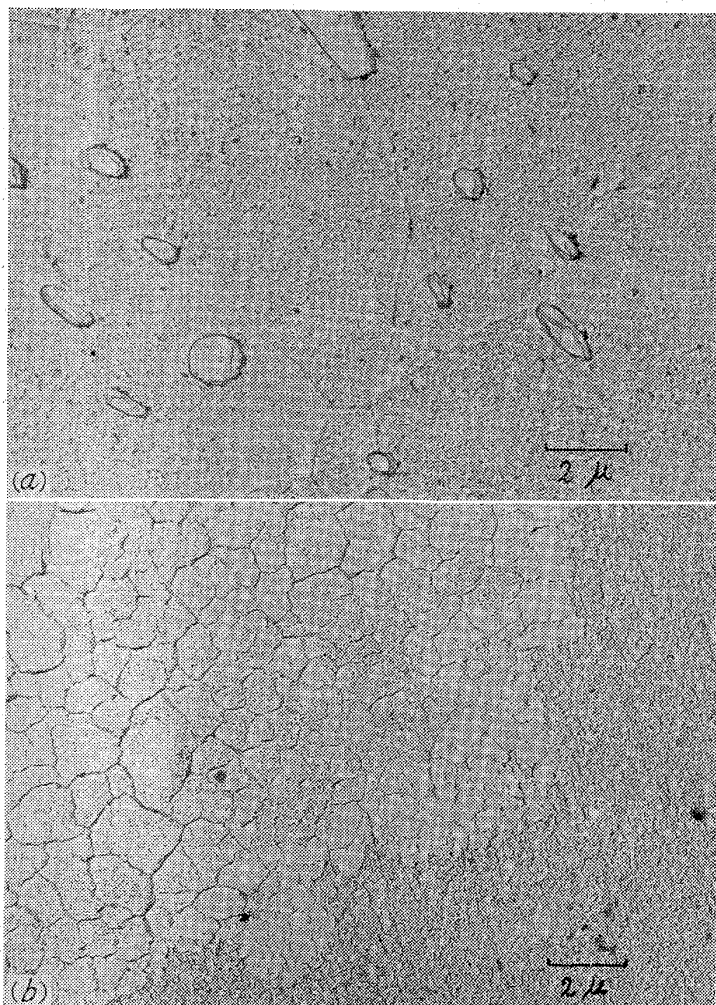
前節 2. あるいは 3. で述べたように X 線回折の結果では Fig. 1 にみられるような ((A), (B) で示した) 同一試料中の異つた形状を示す硫化物のおのおのについての構造を明らかにするのではなく、試料全体の平均の構造を示す。そこで各試料の中のことなる形状の硫化物個々について電子顕微鏡を用いて主として電解分離した硫化物を利用する粉末法 (一部はエキストラクションレプリカ法も用いた。) により制限視野電子回折 (100kV, 透過法) を行なつて同定した。結果からみるとがいて電解分離した硫化物を用いる粉末法の方がうまくいった。

以下に Fig. 1 に示した No. 605, 630 および 650 の 3 試料中の粒状 (A) および細長い硫化物 (B) のそれぞれについて制限視野電子回折により同定した結果について述べる。① No. 630 (鋼塊試料) の粒状硫化物 (A) はほとんど純粋な  $\alpha$ -MnS, 細長く伸びた硫化物 (B) は  $Al_2S_3$  であることがわかった。ただし  $Al_2S_3$  は加水分解されやすく、電解分離で抽出したものはほとんどが非常に薄くなつて電子線が良く透過する状態が観察された。したがって相当量が電解中に分解したことが推定された。これが X 線回折結果にはつきりあらわれなかつた原因と考えられる。

回折の一例を Fig. 3 に示す。② No. 605 (鍛造試料) の細長く伸びた硫化物 (B) は No. 630 の (A) に相当し、ほとんど純粋な  $\alpha$ -MnS である。一方、伸びてない粒状硫化物 (A) は  $\alpha$ -MnS の他に FeS が共存しており、かつ  $\alpha$ -MnS は FeS を固溶していることが推

Table 3. Change of sulfides by forging (X-ray diffraction)

Specimen No.	Sulfides in ingots	Sulfides in forged specimen
623	FeS	FeS
624	FeS + $\alpha$ MnS	$\alpha$ MnS FeS (nearly equal)
625	$\alpha$ MnS + FeS	$\alpha$ MnS + FeS
629	$\alpha$ MnS (FeS)	$\alpha$ MnS (FeS)
630	$\alpha$ MnS + FeS	$\alpha$ MnS
605	$\alpha$ MnS + FeS	$\alpha$ MnS + FeS
650	$\alpha$ MnS (FeS)	$\alpha$ MnS (FeS)
651	$\alpha$ MnS (FeS)	$\alpha$ MnS



(a) The structure in a distance from crack (No. 630).  
 (b) The structure near the crack (No. 623).

Fig. 2. Electron-micrograph of cracked specimens.

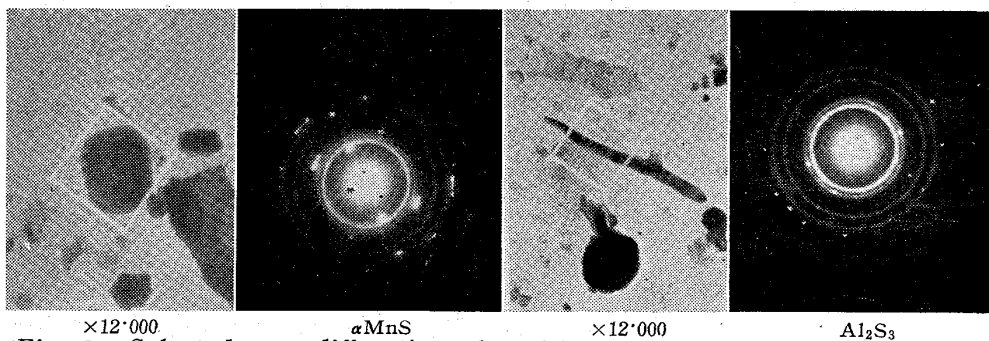


Fig. 3. Selected area diffraction of sulfides in No. 630 as-cast specimen.

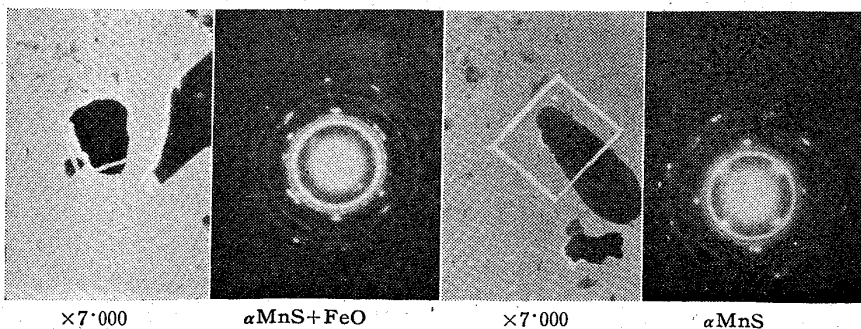


Fig. 4. Selected area diffraction of sulfides in No. 650 as-forged specimen.

定されるような状態のものが多かった。③ No. 650 (鍛造試料) では比較的伸びた硫化物 (B) はやはり純粋な  $\alpha$ -MnS に近く、一方粒状の硫化物 (A) は  $\alpha$ -MnS の他に FeS ないしは (Fe, Mn)O が共存しており、かつ  $\alpha$ -MnS はこれらを固溶したものが多ようである。回折結果の一例を Fig. 4 に示す。なお、Fig. 3 および 4 の回折像中にみられるデバイ・シエラー環は標準物質として試料上に蒸着した金によるものである。以上、3 試料のおおのについて多数の硫化物の制限視野回折像をとつたが N-パターンを示すものが多かった。このことは顕微鏡で観察される個々の硫化物中では結晶が一定方位にそろつて並んでいることを示すものと考えられる。以上の結果を要約すると、鍛造によつて伸びやすい硫化物は純粋な  $\alpha$ -MnS に近く、伸び難いものは  $\alpha$ -MnS の他に FeS あるいは (Fe, Mn)O が共存し、かつ  $\alpha$ -MnS にはこれらが固溶している。また Al 含有量の多い試料には  $Al_2S_3$  なる硫化物が生成する可能性があるなどである。

#### IV. 高温加工(鍛造)による硫化物の変形

第 II 節において鋼中硫化物が鍛造によつて延伸する様子を各試料について通観したが、これを本節では定量的に求めて各試料の有する特徴との間の関連性を比較する。比較のためのパラメーターとして Mn/S 比の違い、酸素含有量の多少および Si また

は Al の添加などを取り上げ、それぞれ 3 個ずつの試料を選んで鋼塊および鍛造試料中の硫化物の長さとの比を測定した。測定倍率は 250 倍、視野数は無作為に 40 視野を選び、測定硫化物の個数はそれぞれ 150 ~ 210 個 (平均約 170) である。えられた結果を Table 4 に示す。これによると、① Mn/S 比が大きい程、鍛造によつて硫化物は平均して伸びやすい。この結果は前節の電子回折の結果と一致する。② 酸素含有量が増すと (Mn/S 比は同じで) 若干伸び難くなる。ただし

Table 4. The ratio (length)/(width) of sulfides in ingots and forged specimens.

Parameters	Specimen No.	Mn/S ratio	O %	Si %	Al %	The mean L./W. ratio	
						Ingot	As-forged
Mn/S ratio	625	3.50	0.0131	—	—	1.36	3.24
	629	6.70	0.0036	—	—	2.70	4.11
	602	10.07	0.0060	—	—	1.34	6.48
O %	625	3.50	0.0131	—	—	1.36	3.24
	650	3.76	0.0198	—	—	1.40	2.72
	651	3.59	0.0246	—	—	1.33	2.55
Si or Al %	629	6.70	0.0036	—	—	2.70	4.11
	630	2.51	0.0032	—	0.44	2.18	14.71
	605	9.03	0.0040	0.45	—	1.20	10.32

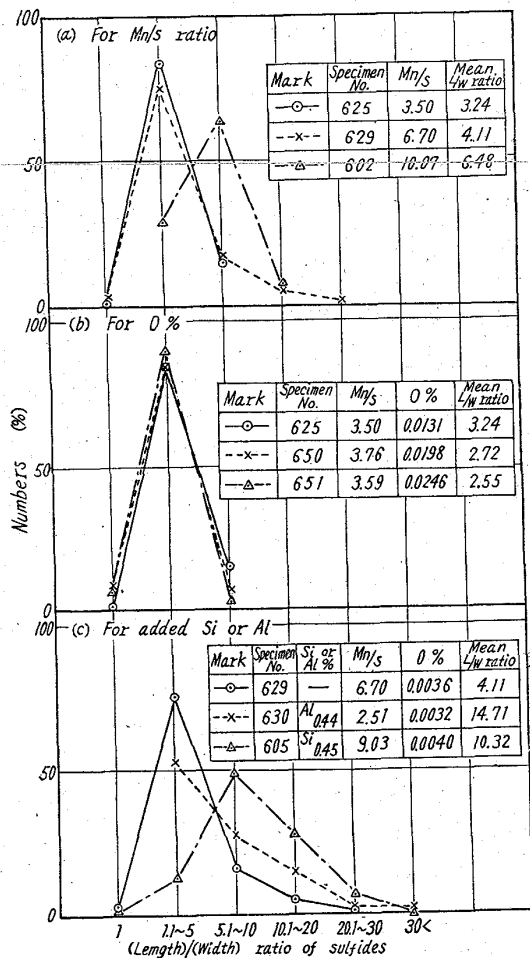


Fig. 5. Relationship between (length)/(width) ratio of sulfides & number %.

ここでは酸素の存在状態についてはふれない。また炭素で脱酸してある材料に比べると伸び方は 2/3 以下である。③ Al または Si が含まれた試料の硫化物はきわめて伸びやすい。その伸び方は Mn/S 比の増大による延伸率より遙かに大きい。などのことを認め、硫化物の高温加工による伸び方と鋼中存在元素との間の関連性を明

らかにすることができた。なお、各試料について硫化物の長さとの比と個数分布の関係をパラメーター別に Fig. 5 (a), (b), (c) に示した。それぞれの図で曲線が右上に偏るほど硫化物が細長く伸びていることを表わしている。

### V. 冷間加工(引抜き)による硫化物の変形

鍛造した各試料について窒素雰囲気中 680°C で 5h 加熱、炉冷してから表面の酸化膜を除去し、冷間引抜きを行なった。材料が切断されるまで続けた。その後、前節と同じようなパラメーターによりそれぞれ 2 コの試料を選び、同じ方法で硫化物の長さとの比を測定した。比較試料の測定は同一径のところで行なった。この結果は Table 5 に示す。なお、鋼塊から鍛造状態さらに引抜き加工後の状態における硫化物の長さとの比の各試料における個数分布の例を Fig. 6(a), (b), (c) に図示した。これらの結果によると、①冷間加工により硫化物はさらに若干伸びる。②その延伸率は鋼塊→鍛造の場合に比べて小さい。③冷間引抜きによる硫化物の伸びは酸素含有量の高い No. 625, 650 では小さく、酸素含有量が少なく、Si あるいは Al を含む場合は大きい。④長さ/巾比の個数分布によると Si あるいは Al を含有するものは加工状態で長さ/巾比 5 以下のものが 1 割以下であるのに対し、酸素含有量の高いものは 8~9 割である。などのことを認め冷間加工により硫化物の伸びる傾向は定性的には鍛造の場合と同じ傾向である。ことを知った。

### VI. 鍛伸方向に平行および直角方向の機械的性質

Al あるいは Si を添加した試料、すなわち加工により硫化物の伸びやすい試料および添加しない硫化物のあ

Table 5. The change in the ratio (length)/(width) of the sulfides by cold drawing.

Parameters	Specimen No.	Mn/S ratio	O%	Si%	Al%	The mean L./W. ratio		
						Specimen size	20φ, 680°C × 5 h F.C.	As-drawn
O%	625	3.50	0.0131	—	—	16φ	3.39	3.45
	650	3.76	0.0198	—	—	φ	2.76	3.09
Si%	602	10.07	0.0060	—	—	11.5φ	6.46	7.20
	605	9.03	0.0040	0.45	—	φ	14.23	19.73
Al%	599	1.69	0.0025	—	—	13φ	3.97	4.76
	630	2.51	0.0032	—	0.44	φ	14.74	16.73

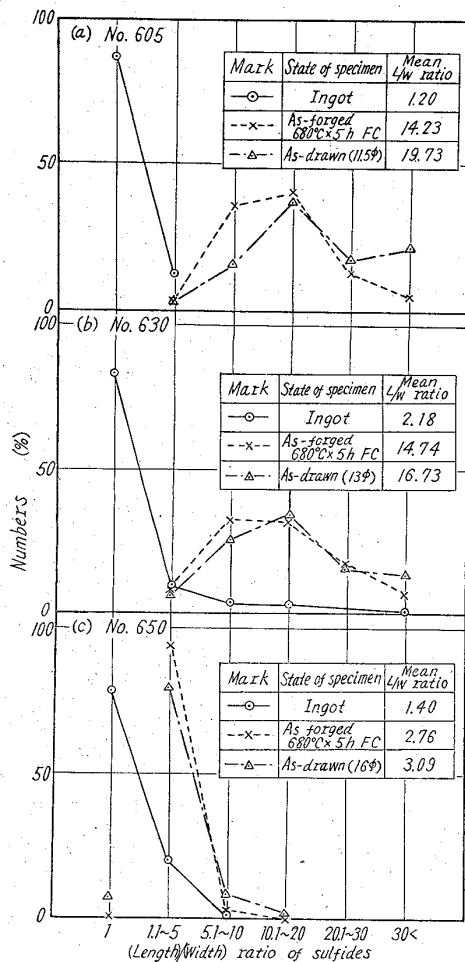


Fig. 6. The change on the ratio of length &amp; width of sulfides by working.

まり伸びない試料をそれぞれ上と同じ要領で作製し、鍛伸方向に平行および直角方向に試片を切り出し、シャルピー衝撃試験を行なつて材料の縦横方向の靱性を比較した。その結果を Table 6 に示す。なお、各試験片はあらかじめ 500°C × 1 h の熱処理を施した。えられた結果によると Si を添加した No. 720 および Al を添加した No. 722 においては鍛伸方向に対して直角方向の衝撃値がそれぞれ 1/3 および 1/10 以下であり、かつそ

の数値もこれらの元素を添加してない No. 721 の 3.1 kg m/cm<sup>2</sup> (平均値) よりいずれも小さい。特に Al 添加試料の衝撃値は直角方向試片において著るしく悪い。しかし縦方向試片の値は非常に大きい。以上のごとく、加工により硫化物が伸びるということは材料の機械的性質に好ましい影響を与えない。すなわち横方向の性質を非常に劣化させる。

## VII. 硫化物の挙動におよぼす Zr 添加の影響

前節迄の結果によつて高硫黄含有鋼中の硫化物の挙動、特に加工による変形およびそれが鋼の靱性におよぼす影響などについて知ることが出来た。本節ではこれらの結果を基にして、① VAN VLACK<sup>1)</sup>が報告しているように快削鋼の快削性には硫化物の形は丸く、大粒で数も少ない方がよいということ、また、②高温脆性を防ぐために硫化物は高融点のものが望ましいということ、③材料の縦横方向の靱性の差を少なくし、かつその値を向上させるために硫化物の加工による変形を少なくすることが必要であるということ、などの問題点を解決するために Zr を Mn と併用して、その効果について試験した。材料の溶製は第 II 節で述べたと同様にして、電解鉄を材料とし、雰囲気調整高周波誘導炉により真空中で炭素による脱酸を行なつた後、S と Mn を添加し、さらに出鋼直前に Zr を量を変えて添加して約 7 kg の鋼塊を作製した。えられた各鋼塊試料の化学成分を Table 7 に示す。Zr は Al よりもさらに強い脱酸力を有することが知られているがこのことは Table 7 の添加量に対して歩留が各試料により、かなりばらついていることからもうかがえる。従つて Zr の添加方法には十分な注意を払つて厳密な管理を行なう必要がある。次いで鋼塊試料を第 VI 節の衝撃試験片作成の時と同じ要領で鍛造した。Fig. 7 に鍛造試料中の硫化物の顕微鏡写真を示した。これらの写真からも判るように Zr 0.5% 以上では鍛造によつて硫化物はほとんど変形していない。色も若干褐色を帯び MnS の灰色

Table 6. Impact values for right angles & parallel to forging direction.

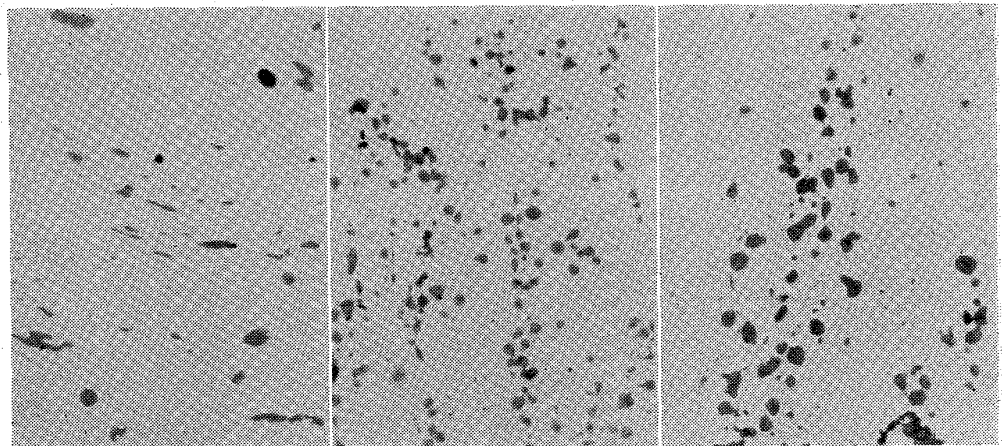
Specimen No.	Mn/S ratio	Al%	Si%	O%	Charpy test				
					*	Impact value kgm/cm <sup>2</sup>		Hardness, B	
720	3.08	—	0.54	0.0031	P	6.4,	6.0	130,	132
					R	2.5,	1.6	132,	134
721	3.41	—	—	0.0027	P	8.0,	7.7	107,	99
					R	2.2,	3.9	103,	103
722	3.15	0.34	—	0.0026	P	13.6,	17.8	124,	120
					R	1.4,	1.4	116,	122

Remarks: (\*) P=Parallel to forging direction, R=Right angle to forging direction.

Table 7. Chemical composition (%) of specimens added with Zr.

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Σ Al	Zr	Mn/S	Zr added %
771	0.015	0.01	1.51	0.002	0.338	tr.	0.02	0.01	0.003	0.002	4.47	0.2
772	0.016	0.01	1.79	0.002	0.504	tr.	0.01	0.01	0.003	0.004	3.55	0.3
773	0.011	0.01	1.58	0.002	0.444	tr.	tr.	0.02	0.013	0.14	3.56	0.4
774	0.005	0.01	1.57	0.002	0.528	tr.	tr.	0.02	0.009	0.25	2.97	0.4
791	0.011	0.02	1.49	0.002	0.338	tr.	tr.	0.02	0.018	0.51	4.38	0.6
792	0.009	0.03	1.59	0.002	0.615	tr.	tr.	0.02	0.020	1.05	2.59	0.8

とはことなっている。また鍛造に際し、各試料ともに高温脆性による割れは全然みられなかつた。これらの硫化物の組成を調べるために各試料から硫化物を電解分離によつて抽出し、X線回折を行なつた。Zr 0.25%以下の試料では $\alpha$ MnSが検出されたのみであるが各回折線はいずれもかなり拡散している。化学分析の結果によれば No.771の硫化物は0.07%、No.772は0.22%、No.773および774は約10%のZrを含有をていることが判つた。したがつて回折線の拡散はZrの $\alpha$ MnS中への固溶によるものと解される。Zr 0.5%以上のNo.791と792ではX線回折の結果、 $\alpha$ MnS(かなり拡散している。)の回折線の他にZrS<sub>2</sub>および一部ZrOSの共存が認められた。化学分析の結果からもこれらの試料の硫化物には約20%のZrが含まれていることが判り、X線回折の結果を裏付けている。(ZrS<sub>2</sub>中のZr%は58.7%である。)X線回折像の一例をFig.8に示す。上のチャートがNo.774であり、下が792である。後者にはZrS<sub>2</sub>(○印)、ZrOS(△



No. 773  
Zr=0.14%

No. 791  
Zr=0.51%

No. 792  
Zr=1.05%

Fig. 7. The sulfides in forged specimens added with Zr. ×540 (2/3)

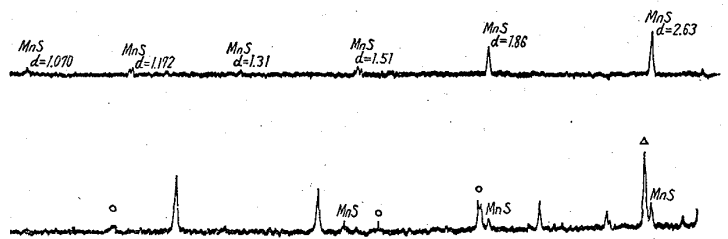


Fig. 8. Xray diffraction of sulfides in the specimens added with Zr.

印)の回折線が認められる。以上のごとくZr添加により、硫化物の組成にかなりの影響があることが認められた。特にZr 0.5%以上ではZrS<sub>2</sub>のごとき新たな硫化物の生成がみられた。ZrS<sub>2</sub>の融点は1550°Cであり、

Table 8. The ratio of length to width of the sulfides in steels added with Zr.

Specimen No.	L./W.	% of (length)/(width) ratio of sulfides					Mean value
		1	1.1~5	5.1~10	10.1~20	20.1~30	
771	Ingot Forged	32.5	65.0	2.5	—	—	2.14
		20.3	68.0	9.6	1.2	0.9	3.03
772	Ingot Forged	21.1	62.2	15.4	1.3	—	3.12
		13.9	60.2	19.9	4.7	1.3	4.17
773	Ingot Forged	23.5	75.8	0.7	—	—	2.18
		29.3	67.0	3.2	0.5	—	2.28
774	Ingot Forged	29.7	64.5	5.8	—	—	2.34
		13.3	83.0	3.7	—	—	2.49
791	Ingot Forged	13.7	85.4	0.9	—	—	1.53
		13.5	86.5	—	—	—	1.71
792	Ingot Forged	29.3	68.7	1.5	—	—	1.50
		20.4	79.6	—	—	—	1.61

Table 9. Impact values for right angles &amp; parallel to forging direction in steels added with Zr.

Specimen No.	Mn/S	Zr%	Charpy test				
			*	Impact value kgm/cm <sup>2</sup>		Hardness, B	
771	4.47	0.002	P	15.4	13.8	92.0,	99.2
			R	3.3	3.3	95.5,	94.1
772	3.55	0.004	P	10.9	10.2	92.0,	91.3
			R	3.0	2.9	92.0,	91.3
773	3.56	0.14	P	6.8	7.0	112,	115
			R	2.6	2.6	116,	116
774	2.97	0.25	P	11.3	11.6	85.5,	88.7
			R	5.2	2.6	85.5,	91.3
791	4.38	0.51	P	16.2	16.0	78.0,	78.1
			R	10.0	11.0	80.2,	76.0
792	2.59	1.05	P	15.6	16.9	80.0,	80.0
			R	10.9	11.1	80.1,	78.0
A	3.92	—	P	18.0	16.8	111,	108
			R	4.6	4.3	107,	107
9180	3.97	—	P	13.4	14.5	117,	117
			R	3.2	3.9	116,	111

Remarks: (\*) P=Parallel to forging direction, R=Right angle to forging direction

高温脆性防止に大きな効果のあることが期待される。

このような硫化物の鍛造による変形を第Ⅳ節の方法によつて定量的に求めた。その結果を Table 8 に示す。No. 771~774 の硫化物は加工により若干伸びているが、No. 791 および 792 ではほとんど変形していない。また形も球形に近く L/W の数値が小さく切削性には有効とみなされる。これは Fig. 7 の写真にも認められた。

最後に各試料の縦横方向について衝撃試験を行なった結果を Table 9 に示す。ここには超快削鋼の例として外国製品 No. A, キルド法により溶製した No. 9180 などの値を参考として併示した。えられた結果によると Zr 0.25% 以下, すなわち ZrS<sub>2</sub> の共存してない試料では上述のごとく加工による硫化物の変形が少くてもまだ横方向の衝撃値はかなり低く, 縦方向との差が大きい。



これに対し Zr 0.5% 以上で ZrS<sub>2</sub> の共存している No. 791, 792 では縦方向の衝撃値も大きく、かつ横方向の値も非常によくなつて、縦横の差が少なくなつた。また実用鋼の例に比べてもはるかに良いことがわかる。以上のごとく添加による影響は顕著であつて、①硫化物の形状②高温脆性、③加工による硫化物の変形、④材料の縦横方向の靱性、などの諸問題の何れに対しても良い結果を与えることがわかつた。

### VIII. 総 括

Zr 添加試験の前迄をまとめると、(1) 酸素の存在は鋼中硫化物の加工による変形を少なくする傾向がある。(2) Al, Si などの脱酸剤元素の過剰の存在は硫化物を非常に変形し易く、伸び易くする。(3) 鋼中 Mn/S 比の増大、すなわち純粋な MnS になる程加工による変形が大になる傾向がある。MnS に FeS あるいは (Fe, Mn)O が共存または固溶する時はこの傾向を押える。(4) Mn/S 比の低い材料では高温脆性によつて割れを生ずる恐れがある。(5) 変形した硫化物をもつた材料の縦横方向の靱性の差は大きく、横方向で非常に劣化しているなどであつて、このうち、(1)の酸素の問題は製鋼作業上、健全な鋼塊をつくるためには適度の脱酸を行

なう必要があるので実際問題としては酸素含有量をむやみに増すことは出来ない。また、酸素の増加により必然的に酸化物系介在物が増加するので、これが切削性、材質などに良い影響を与えることは期待できない。

次に(2)以下の問題はそれぞれ Al, Si などの使用量、Mn/S 比の調整などに留意するとともに Zr を使用することによつてさらに良い方向に解決できることが、上述の実験結果によつて示された。すなわち Zr は Al, Si などと同様に脱酸剤として使用出来ること、Zr の硫化物はほとんど粘性変形しないこと、Zr の硫化物は高融点であることなどの特性を利用して Mn の一部を Zr で置換して用いることによつて効果があることがわかつた。

終りに臨み、本研究の遂行に終始熱心なる御指導および御鞭達をいただいた大同製鋼研究所長、浅田千秋博士および化学冶金研究課長、稲山太郎氏に深く感謝の意を表わすとともに種々の実験に御協力いただいた研究所の諸氏にお礼申し上げます。(昭和36年10月寄稿)

### 文 献

- 1) VAN VLACK: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), 741

## 中炭素鋼の高温延性と窒化アルミの形態\*

### (鋼中の窒化アルミの研究—II)

長 谷 部 茂 雄\*\*

## High-Temperature Ductility and Morphology of Aluminum Nitride in Medium-Carbon Steel.

### (Study on aluminum nitride in steel—II)

#### Synopsis:

Shigeo HASEBE

The effect of aluminum nitride (AlN) precipitates on the high-temperature ductility of medium-carbon steel was investigated. Small tensile test pieces (Fig. 1) were made from the steels containing different amounts of aluminum and nitrogen (Table 1 and 2), and were drawn at 500~1000°C.

At first, tensile test pieces were made from the 50kg ingots as cast and were drawn without preheat-treatment.

1) The high-temperature ductility of medium-carbon steels as cast was decreased extremely by the addition of aluminum (Fig. 2 and 3). The steel containing about 0.05% acid-soluble aluminum had the lowest ductility, which was reduced from half to one-fourth of the ductility of the steel containing no aluminum. This phenomenon seemed to be on account

\* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 \*\* 住友金属工業株式会社中央技術研究所