

であり、顕微鏡観察結果とよく対応している。母材の S %が低くなるにつれて黒味を帯びてくる。

残渣の X線および電子線回折により Fe-S 系, Al 少量添加材では FeS(六方晶), Mn 添加材では α -MnS(立方晶), Ti 添加材では TiS(六方晶), Zr 添加材では Zr_3S_4 (立方晶) または ZrS_2 (六方晶), V 添加材では VS(六方晶), Cr 添加材では Cr_7S_8 (六方晶) が検出された。Al 少量添加材では電子線回折により Al_2S_3 と考えられる物質が検出されたが, 多量添加材では検出されず, また S の抽出歩留りは極めて低かつた。Cb 添加材では試料 408 で硫化物と考えられる六方晶 (a 3.33 Å, c 6.26 Å, c/a 1.88) の物質が X線 で検出された。

これらの硫化物の結晶構造は, Zr_3S_4 の場合を除いて光学的異方性の観察結果とよく一致する。

残渣の化学成分分析結果から硫加元素と S のモル比を計算すると, Al および Cb 添加材の場合を除いて同定された硫化物の化学組成に比較的近い。母材の S %が低下すると, 硫化物以外の介在物のためにモル比は大きくなる。

(4) 高温加工時の硫化物の変形能

Fe-S 系, Al 少量添加材, Cb 添加材(いずれも粒界に膜状の硫化物が生成) では鍛造が不可能であつたが, Mn 添加材, Al 多量添加材, Cr 添加材の硫化物はよく変形し, 一方 Ti, Zr, V 添加材の硫化物は変形しなかつた。

IV. 結 言

Fe-S 系およびこれに Mn, Al, Ti, Zr, V, Cb, Cr を添加した鋼に生成する硫化物の諸性質を調べ, その同定を行なつた。S 含有量は 0.3% 以下である。

Fe-S 系では FeS, Mn 添加材では α -MnS, Ti 添加材では TiS, Zr 添加材では Zr_3S_4 または ZrS_2 , V 添加材では VS, Cr 添加材では Cr_7S_8 の生成を確認した。Al 添加材では Al_2S_3 と考えられる硫化物の生成を認めた。また Cb 添加材では硫化物と考えられる六方晶 (a 3.33 Å, c 6.26 Å, c/a 1.88) の物質の生成を認め

669, 14, 018, 252, 2, 620, 192, 45
546, 221

(108) 鋼中に生成する硫化物についての一実験

(快削性非金属介在物に関する研究-I)

金属材料技術研究所 1461~1463.
○平井春彦・工博 荒木 透・谷地重男

An Experiment on Formation of Sulphide Inclusions in Steel.

(Study on free-cutting inclusions in steel-I)

Haruhiko HIRAI, Dr. Toru ARAKI and Shigeo YACHI.

I. 結 言

含硫黄系快削鋼のうち Mo 2% 以下を含む数種類の鋼を実験室的に溶製し, それらについて炭素, 硫黄, モリブデン含有量の変化による生成硫化物の挙動を顕微鏡観察および清浄度測定, X線マイクロアナライザーによる

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

No.	C	Si	Mn	S	Mo
T-1	0.13	0.38	0.62	0.286	—
T-2	0.07	0.40	0.50	0.288	0.39
T-3	0.07	0.40	0.53	0.272	1.94
T-4	0.06	0.39	0.52	0.405	0.48
T-5	0.04	0.39	0.58	0.266	1.95
T-6	0.36	0.41	0.58	0.263	0.46

介在物の固定, 並びに電解分離生成物の X線回折により同定を行ない, その挙動の一端を調べたので報告する。

II. 溶 解 試 料

電解鉄, 電解マンガン, スエーデン銦, 金属 Mo, FeS₂ を原料とし溶解量 500 g をタンマン炉を用いて溶製した。溶解温度 1600°C に約 45~50mn で達せしめ, 1600°C に達した後 FeS₂ の所定量を直ちに投入, この温度に 2mn 保持後炉よりタンマン管を取り出し, タンマン管中にて鋼を凝固させた。Table 1 に試料の化学分析値を示す。空冷した試料を中心部より縦断し, 一方を化学分析, 電解分離などの試料とし, 他方を顕微鏡試験, X線マイクロアナライザーによる同定などに供した。

III. 各種の試験並びに試験結果

(1) 検鏡試験

試料の中心部の top 部, bottom 部各 1カ所を検鏡 (×400) した。Mo 含有量を異にする試料のうち T-1 では黄灰色の硫化鉄系介在物が丸球状粒界に多数観察されたが, Mo 量の増加に従い青灰色の MnS 系介在物が丸球状に粒界および粒内に析出する組織に変る。またその大きさは T, B 部により大きさと組成に若干の差異が見られた。硫黄含有量を異にする試料では T-4 は T-2 に比べ T 部に大型の FeS 系介在物が多く存在するのが見られたが, 必ずしも網状組織は著しくない。炭素含有量を異にする試料では T-6 は T-2 に比べ, FeS 系介在物が大部分を占め粒界に並び網状を呈するのが見られた。また酸化物系介在物は C の少ない程多いこともわかる。また T-3, 5 は大体同一化学分析値を示す試料の再現性を調べたものであるが良好な再現性を示している。(図省略)

(2) 腐食法による介在物の同定

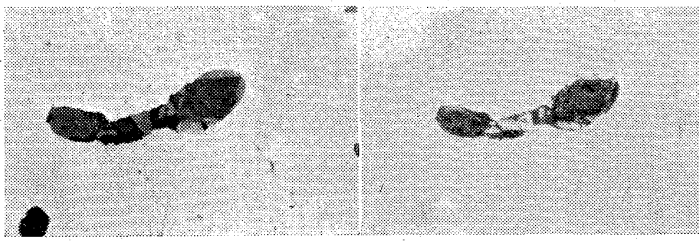
HCl-alcohol 法およびピクリン酸ソーダ法その他の方法により腐食し, FeS 系介在物と MnS 系介在物の腐食による差異を調べ従来の方法により同定した。その 1例を Photo. 1 に示す。

(3) X線マイクロアナライザーによる介在物の同定

検鏡により介在物の大体の色, 形状, 組成などを知り得たが更に介在物内の元素分布, 並びに組成の再確認のため T-4 を中心としてカメラ社製 X線マイクロアナライザーによる同定を行なつた。前項試験の結果 MnS 系と同定した個々の介在物は MnS を主体とし固溶体として Fe を含む硫化物であることを半定量に確認した。

(4) 電解分離残渣の X線回折による同定

容量 1.5 l の密閉式ガラス製電解槽を用い銅棒を陰極, 試料を陽極として, 電流密度 = 10mA/cm² にて電解分離し, 残渣の X線回折を行なつた。まず適当な電解条件を知るため T-5 を用い, 電解液には 5% クエン酸ソーダ + 1% KBr + HCl 酸性とし, pH: 4.0, 4.8, 7.0, に



(a) Left: Unetched.
(b) Right: Etched by sodium picrate solution.
×1500 (1/2)

Photo. 1. Microphotograph of a complicated sulfide inclusion.
(MnS-FeS-FeO-MnO system)

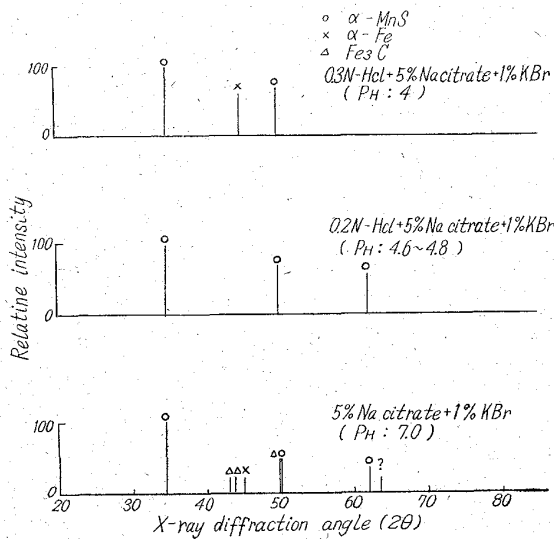


Fig. 1. Relative intensity against X-ray diffraction angle for the isolated residue obtained from T-5 sample. (Cu, K α)

て検討した。その結果硫化物の収率、加水分解の難易などの点より考えて pH=4.8 の電解液を用いることを適当とし、全試料について電解分離を行なった。各試料の X線回折結果を Fig. 1, 2, に示す。この結果、T-1, 2, 3, の試料については Mo の増加とともに FeS が減少し、MnS の増大の傾向が見られる。また T-3, 5, の結果はほとんど同様の結果を与え良好な再現性を示しており、T-4 では MnS が多少多く観察されている。また C の高い T-6 は MnS が比較的少く Mo が同量で低 C の T-2 と少し異なる結果が得られている。以上一部の結果を除いては大体において検鏡結果と一致していることがわかる。また電解残渣の化学分析結果とも比較したが、良好な一致を示した。

またこれら試料中の MnS は実験のバラツキの範囲よ

り考えて大体同じ格子常数を有し、介在物中に Mo, FeS, などを固溶する量の変動が大きいと考えられる。

(5) 硫化物系介在物の清浄度測定

以上の同定に基づき各試料について JIS 点算法により介在物の面積分布を測定した。また清浄度測定位置は、T, B 部の左右各 2 カ所について行なった。その結果の平均値を Table 2 に示す。この結果から見て Mo の増加した試料では FeS が著るしく減少し、また S 含量の多い T-4 は T-2 に比べ FeS が粒界粒内ともに増加していることがわかる。同一組成の T-3, 5, では清浄度の点でも比較的良好な再現性を示している。また C 量の増加によつて粒界、粒内における MnS は減少し、粒界における FeS が大巾に増大していることが定量的にも見られる。

次に清浄度測定結果を T, B 部にかけて見ると T-1, 2, は比較的 B 部に、また合金元素の多い T-3~T-6 は比較的 T 部に介在物が多い。これは介在物の含有量、大きさ、形態などに関係しているものと思われる。

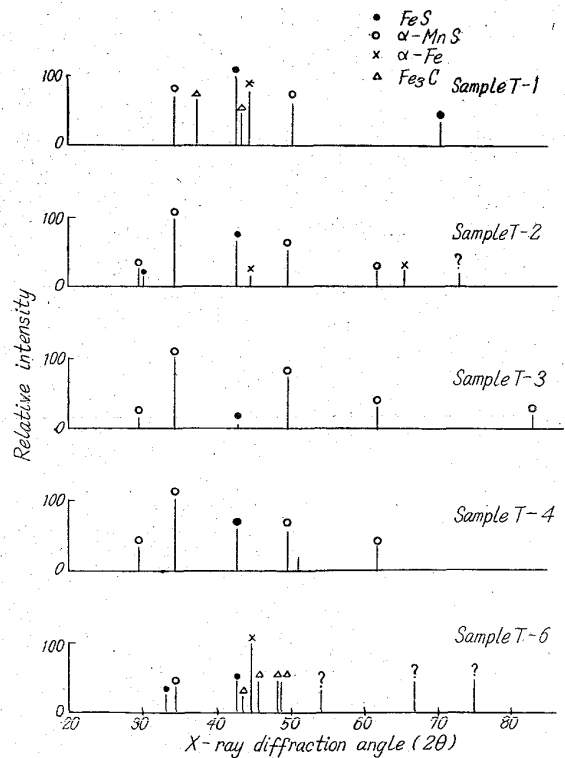


Fig. 2. Relative intensity against X-ray diffraction angle for the isolated residue obtained from T-1~5 sample (Cu, K α)

Table 2. Values of sulfide inclusion counting. (%)

Inclusions	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
MnS(in grain)	0.131	0.325	0.168	0.306	0.187	0.169
MnS(on boundary)	0.162	0.143	0.150	0.031	0.158	0
FeS(in grain)	0.087	0.118	0.018	0.150	0.005	0.070
FeS(on boundary)	0.231	0.075	0.011	0.193	0	0.251

IV. 考察並びに総括

1) 顕微鏡的に介在物の同定を行ない、介在物の分布、形態の調査、およびこの確認のため X線マイクロアナライザー、電解分離残渣の X線回折を行なった。また各鋼について清浄度を測定しその結果と X線回折結果と比較した。この結果 Mo, S, C, の各元素のおよぼす効果は大體一致し同一傾向が見られた。

2) 本研究の X線回折、X線マイクロアナライザーの実験結果から見て Mo の硫化物および介在物中での濃縮は観察されなかつたが FeS の析出条件を変えて MnS を主体にする介在物に変化する相互作用が認められた。

3) S 含有量の高い T-4 では介在物の浮上傾向が大きく、かつ従来云われているように網状に析出していない。これは S 含量の増加が O₂ 含量に若干の影響をおよぼしていることなどのためではないかと思われる。

4) C 含量の高い T-6 においては FeS が粒界に網状に発達している。これは C 含量が大になると溶鋼中の S の活量が大きくなり、溶解度が減少することと、また C の増加により δ-鉄区域もほとんどなくなり、溶鋼の熔融温度が低下して、Mn の拡散が若干おくれ、かつ凝固時の残液中に S が濃縮されるなどにより Fe+S=FeS の析出反応が促進し粒界に FeS が網状に発達するものと思われる。

669,14,018,252,2=669,15,26-194,3,620
(109) 高クロム鋼中に生成する快削性
非金属介在物の挙動について: 546,221

(快削性非金属介在物に関する研究—II)

金属材料技術研究所 工博○荒木透
東京大学工学部 工博 松下幸雄
金属材料技術研究所 平井春彦
山陽特殊製鋼 鳥谷徹

On the Behavior of Free-Cutting Inclusions Formed in High Chromium Steel.

(Study on free-cutting inclusions in steel—II)

Dr. Tooru ARAKI, Dr. Yukio MATUSHITA, Haruhiko HIRAI and Tooru KARASUDANI.

I. 緒言 1463~1466

ステンレス鋼、ダイス鋼などの快削鋼のベースとなる快削性元素 S, Seなどを含有する 5~10%Cr, Mo<10%鋼を大気中および真空中にて溶製した。この鋼種に S, Se, Zrなどを添加した効果並びに Mo の影響、および鋼の酸化脱酸状態が介在物の組成、分布に与える影響を検討し、更に試料の鍛造加工による介在物の変形などについて試験を行つたのでその結果を取まとめて報告する。

II. 試料の溶解

10kg 高周波溶解炉および真空溶解炉を用い溶解した。原料として S45C, 電解鉄にスエーデン鉄または炭素鋼を用い、金属 Mo, 金属 Cr を添加し約 1550°C にて

Table 1. Aimed or analytical composition of sulphide contained samples.

Condition	Element Group	Element								
		C	Si	Mn	Cr	Mo	S	Al	Zr	
Air melting	A — 1	(0.11) 0.121	(0.40) 0.39	(0.65) 0.43	(10.0) 10.40	(0.3) 0.41	(0.33) 0.344	(0.02) 0.015	—	
	A — 2	(//) 0.130	(//) 0.15	(//) 0.40	(//) 10.67	(//) 2.88	(//) 0.307	(//) 0.011	—	
	A — 3	(//) 0.130	(//) 0.19	(//) 0.45	(//) 7.58	(//) 9.55	(//) 0.312	(//) 0.012	—	
	A — 4	(//) 0.130	(//) 0.31	(//) 0.69	(//) 10.67	(//) 0.31	(//) 0.380	(//) 0.023	(0.15) 0.15	
	A' — 1	(//) 0.105	(//) 0.44	(//) 0.56	(//) 12.52	(//) 0.3	(//) 0.354	(//) 0.024	—	
	A' — 2	(//) 0.078	(//) 0.40	(//) 0.53	(//) 12.46	(//) 2.97	(//) 0.336	(//) 0.009	—	
	A' — 3	(//) 0.071	(//) 0.40	(//) 0.51	(//) 5.51	(//) 10.40	(//) 0.322	(//) 0.011	—	
	Vacuum melting	V° — 1	(//) 0.06	(0.35) 0.53	(0.50) 0.42	(10.0) 10.00	(0.3) 0.38	(//) 0.202	—	—
		V° — 2	(//) 0.07	(//) 0.56	(//) 0.44	(//) 10.07	(//) 3.05	(//) 0.218	—	—
		V° — 3	(//) 0.08	(//) 0.50	(//) 0.41	(//) 7.13	(//) 9.54	(//) 0.390	—	—
V — 1		(//) 0.07	(//) 0.43	(//) 0.43	(10.0) 10.00	(0.3) 0.31	(//) 0.281	—	—	
A — 2		(//) 0.054	(//) 0.40	(//) 0.40	(//) 10.11	(//) 3.18	(//) 0.294	—	—	
V — 3		(//) 0.07	(//) 0.42	(//) 0.39	(//) 7.13	(//) 10.20	(//) 0.202	—	—	

Note: (//) = Aimed composition