

Fig. 2. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering temperature.

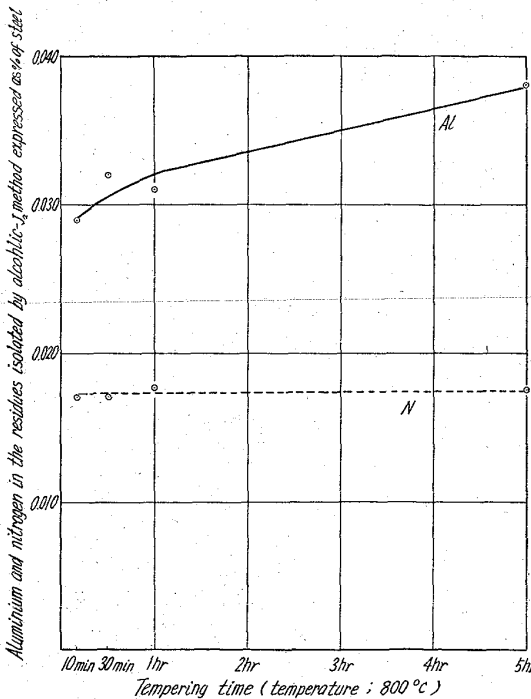


Fig. 3. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering time.

鋼中のNがすべて残渣中に認められており保定時間が長くなつても変化していないが Al 量は保定時間とともにゆるやかに増大しているのが認められる。この結果から 800°C で焼き戻した場合には 10min 以内で窒化アルミの析出はほとんど完了し、それ以上長く保定した場合には析出した窒化アルミに Al が拡散してくるものと推定

される。つぎに Fig. 1, 3 から明らかなように酸化アルミとしての Al 量 0.002% を差し引くと、N と Al との比率が化学量論的な AlN の比率と異なっているが認められ、一般には Al の方が N に比較して AlN の比よりも小さくなっている。これに対して Fig. 2 から明らかなように 800°C~1000°C で 5 hr 焼き戻した場合には Al と N との比率が AlN の化学量論的な比に近くなっている。また Fig. 3, 4 より一般に析出開始の初期では Al と N の比が AlN に相当するものより低目になっているようなものも認められている。

III. 結 言

窒素の高い鋼の中の窒化アルミを地鉄から抽出分離する方法ならびに熱処理にともなう窒化アルミの挙動を検討した結果つぎのことがわかった。

- (1) ヨウ素アルコール法と電解抽出法で窒化アルミの抽出分離法を検討した結果、ヨウ素アルコール法の方が窒化アルミを多量に抽出分離できることがわかった。
- (2) 1350°C で 20min 溶体化処理して水冷後焼き戻した場合、500°C~1200°C の間のすべての実験温度範囲で窒化アルミが析出し 800°C~1000°C の間にゆるやかな極大がある。
- (3) 800°C に焼き戻した場合の窒化アルミの析出速度を検討した。その結果、鋼中Nは 10min 以内ではほぼ100% 窒化アルミとして析出していた。
- (4) 抽出分離した窒化アルミの化学組成を調査した結果、焼き戻し時間の長くなるにつれて AlN の化学量論的な比に近くなっているのが認められた。

文 献

- 1) P. KÖNIG, W. SCHOLZ, H. ULMER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), S. 541~546
- 2) 前川, 中川, 岩田, 藤森: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 634~636
- 3) E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S. 587
- 4) 瀬川他: 八幡技研研究報告 (1962)
- 5) W. KOCH, O. GAUTSCH: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), S. 724
- 6) E. PIPER, H. HAGEDORN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S. 355

669.15.24.28.29.2-194: 621.285
620.192.45.54.2.21

(162) 鋼中硫化物の組成におよぼす熱処理の影響

北海道大学工学部

No. 64324

工博 松原 嘉市・〇笠松 紀男

The Influence of Heat-Treatment on the Composition of Sulfide Inclusions in Steel.

Dr. Kaichi MATSUBARA and Norio KASAMATSU.

I. 結 言

先にわれわれは鋼中硫化物の研究の一環として大型鋼塊中の硫化物を調査分類してその同定を行なつたさい、硫化物周囲約 20μ がマンガン不足の状態にあることを観察して、比較的マンガン含量の少ない硫化物中の鉄が鋼中のマンガンと置換して、マンガンの多い硫化物に変化することを明らかにしたり。本報告は以上に関連して

Table 1. Chemical composition of ingot. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
0.28	0.30	0.56	0.016	0.057	0.15	2.96	0.07	0.49	0.09

Table 2. Heat treatment of specimen.

Specimen	Heat treatment
I	1405°C×30min→F. C.→ 1000°C×30min→W. Q.
II	1405°C×30min→F. C.→ 1000°C×30min→W. Q. 870°C×60min→W. Q.
III	870°C×120min→W. Q.

鍛造加工したもの、これをさらに熱処理加工したものについての硫化物組成および周囲の元素濃度分布を測定して、熱処理加工が硫化物構成元素におよぼす影響について研究したものである。

II. 試料と実験方法

実験に供した試料は 6 t 塩基性電気炉で溶製した Ni-Mo-V 鋼を 1.5 t 鋼塊に铸造し、それを据込後、鍛造比 1.4 に鍛造して 210×210mm 断面のピレットにした。その分析値を Table 1 に示す。ピレットは表面皮剥き後、鍛造方向に沿って 14×14×65mm の試片を切出し、硫化物を析出させるため、および析出硫化物安定化のため Table 2 に示す熱処理を行なった。熱処理にはアルゴン雰囲気炭化珪素炉と鉛浴炉を使用した。熱処理後 10×10×60mm に機削りして鍛造方向に垂直な面から検鏡試料を採取した。

試料は試薬による腐食を行わず研磨仕上げの状態で検鏡、分析した。高温加熱した試料 I, II 中には比較的球状の 20~30 μ 径の硫化物のほかに大型不定形の硫化物、粒界に位置する連鎖状の長大な硫化物が存在したが、鍛造試料 III にはこのような大きな硫化物が観察されず、硫化物の大きさが大体同一のものについて比較するため試料 I, II 中の大きな硫化物を研究対象から外した。

X線マイクロアナライザー (JXA-304) による測定条件は次の通りである。

加速電圧: 25 kV, 試料吸収電流: 0.30~0.32 μ A,

分光結晶: 雲母 (S, Mo), 水晶 (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, V), 検出器: ガスフロー比例計数管, 標準試料: 純金属

III. 実験結果

試料 I および II に観察される硫化物はその色相から dark orange と violet gray に大別されるが、おのこの硫化物の反射度はまちまちである。試料 III にみられる硫化物の色相は試料 I, II の violet gray よりも暗い dove gray である。これら各色相の代表的な例についての分析結果を Table 3 に示す。試料 I と II の間には検鏡による形状、分布、色について明確な差違が認められず、また X 線マイクロアナライザーによる分析結果もほぼ同一であった。すなわち高温加熱後の焼準処理 (870°C×60min) のみでは鋼中の硫化物にほとんど影響を与えぬことが知れた。

以下簡単のため試料 III との比較において試料 I の結果を用いる。SK α の強度を比較すると試料 I, III の各色相ともほぼ同じであるが、MnK α の強度は試料 III の dove gray 相が最も強く、これを 100 とすると試料 I の violet gray 相は 80, dark orange 相は 54 となる。一方 FeK α の強度は MnK α と逆の関係にあつて試料 III の dove gray 相で最も弱く、これを 100 とすると試料 I の violet gray 相は 620, dark orange 相は 1400 となつている。VK α , CrK α , CuK α も試料 I の violet gray 相, dark orange 相に対しては FeK α と同じ傾向にあるが、試料 III の dove gray 相においては CrK α , CuK α は計測されず、VK α は中心部では零であつたが内表面でわずかに計測された。NiK α , MoL α は試料 I, III のいずれの相にも認め得なかつた。本実験に用いたような 0.15%Cu を含む鋼の硫化物中に Cu が検出されたことは予想しないところであつた。なお、試料 I, III を通じて各色相とも相対的に反射度の高い硫化物において Fe, V, Cr, Cu が多く Mn が少なかつた。また純金属との強度比を近似的に重量比とすると、試料 III の dove gray 相では Mn 58.9%, Fe 1.9% となり、Fe をわずかに固溶した (Mn·Fe)S であることがわかつた。

以上のように鍛造試料 III に較べ高温加熱した試料 I の硫化物は Mn が少なく Fe, Cr, V が多く、試料 I のなかでも dark orange 相のほうが violet gray 相より Mn が少なく Fe, Cr, V が多いことが知れた。また試料 III dove gray 相は Fe を少量固溶して他の元素をほとんど含まない (Mn·Fe)S であつた。

Table 3. Result of X-ray microanalysis.

Wave length	Specimen I				Specimen II				Specimen III	
	Dark orange		Violet gray		Dark orange		Violet gray		Dove gray	
	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)	Intensity (CPM)	Relative intensity (%)
SK α	191	—	187	—	186	—	190	—	185	—
MnK α	302	31.7	451	47.3	311	32.6	447	46.9	561	58.9
VK α	19.5	—	4.2	—	19.0	—	5.0	—	0~3.9	—
CrK α	8.0	0.9	3.7	0.4	8.3	0.9	3.9	0.4	—	—
FeK α	266	27.3	117	12.0	253	26.0	112	11.5	18.9	1.9
CuK α	5.0	0.6	1.0	0.1	5.0	0.6	1.0	0.1	—	—

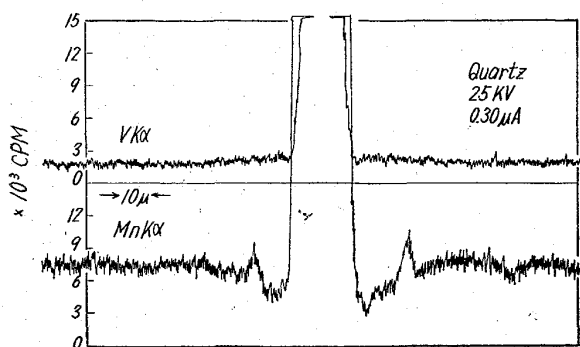


Fig. 1. Distribution of Mn and V concentration around Dark orange sulfide inclusion in specimen I.

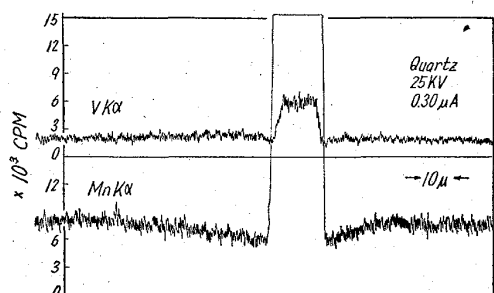


Fig. 2. Distribution of Mn and V concentration around Violet gray sulfide inclusion in specimen I.

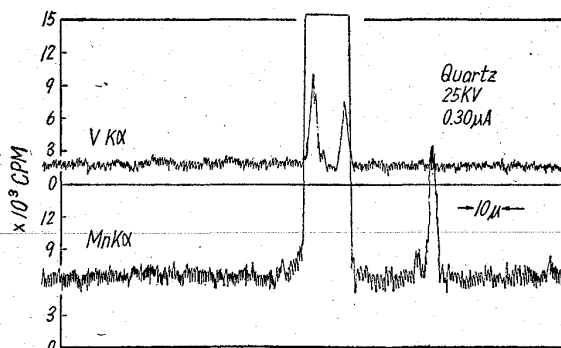


Fig. 3. Distribution of Mn and V concentration around Dove gray sulfide inclusion in specimen III.

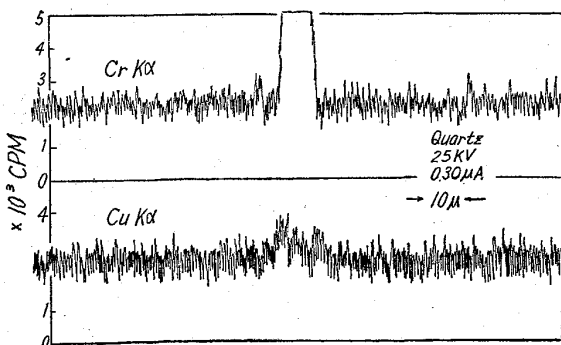


Fig. 4. Distribution of Cr and Cu concentration around Violet gray sulfide inclusion in specimen I.

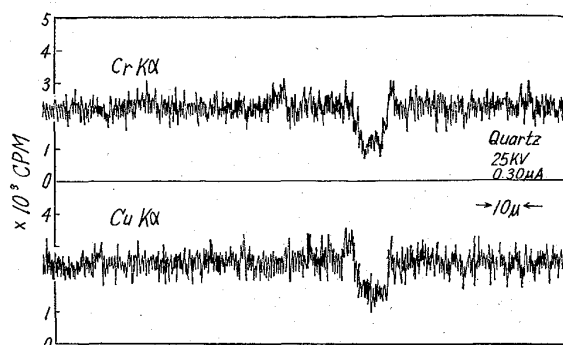


Fig. 5. Distribution of Cr and Cu concentration around Dove gray sulfide inclusion in specimen III.

硫化物周囲の元素濃度分布は 1.5μ 以下に絞った電子線束で $10\mu/\text{min}$ の速度で線走査して記録した。これを Fig. 1~5 に示す。Fig. 1, 2 によれば Mn の濃度分布は試料 I の各色相とも硫化物の約 $20\sim 40\mu$ 前方より下りはじめ、硫化物表面直前で極小となっており、その差は $3\sim 5\times 10^3\text{ cpm}$ である。一方試料 III ではわずかの濃度勾配を示す例もあつたが、大多数の硫化物周囲では Fig. 3 にみるように Mn の濃度勾配はなかつた。V は試料 I, III とも硫化物周囲の地中に濃度差はないが、試料 III の硫化物内で内表面に濃縮していた (Fig. 3)。Fe, S, Cu, Cr では試料 I, III ともその濃度差を認めることはできなかつた (Fig. 4, 5)。すなわち高温加熱した試料 I では鑄造鋼塊と同じように¹⁾硫化物周囲の地中に Mn の濃度勾配があつたが、鍛造状態の試料 III では濃度勾配はなかつた。Mn 以外の元素は試料 I, III をとわず濃度差はなかつた。

以上の結果から高温加熱された試料 I の硫化物周囲の Mn 濃度勾配の存在が硫化物中の Mn 増加の過程にあることを示した。一方鍛造試料 III の硫化物は試料 I の硫化物に較べて Mn の量は多く、Fe を少量固溶して他の元素をほとんど含まない (Mn·Fe)S であり、またその周囲に Mn の濃度勾配がみられないことから MnS が安定相であると思われる。このような現象は鋼中の Mn と硫化物中の Fe とが置換することは WHITELEY²⁾, URBAN³⁾ らによつて推論されており、同様に硫化物中の V, Cr も鍛造鋼において減少していることは硫化物形成傾向⁴⁾ から予想されることである。鍛造試料 III で V が硫化物の中心部に存在せず、内表面にのみ濃縮していることについては検討中である。

IV. 結 言

鋼中硫化物構成元素におよぼす熱処理の影響について X線マイクロアナライザーによつて研究した。鍛造鋼中に介在する硫化物は Fe を少量固溶して、ほかの元素をほとんど含まない (Mn·Fe)S である。鍛造後 1405°C に加熱して 1000°C まで徐冷したものは、鍛造鋼において約 60% 含まれていた Mn が $32\sim 47\%$ に減少し、ほぼこれに見合う量の Fe が増加して、ほかに V, Cr, Cu も少量固溶している。高温加熱した鋼中の硫化物は冷却中に Mn が増加しつつある。高温加熱後の焼準処理のみでは鋼中硫化物の組成にほとんど影響をおよぼさない。

文 献

- 1) 松原: 鋼中非金属介在物協議会資料 (昭和38年)
- 2) J. H. WHITELEY: Iron & Steel Inst. Spec. Rep., (1937), No. 16
- 3) S. F. URBAN, J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 23 (1935)
- 4) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 7 (1963)

的に La 量の多い鑄塊 No.4 および No. 5 にはかなり顕著な収縮孔が認められ, その程度は La 量の多い鑄塊ほど著じるしい. また La 量が増加するにしたがつて柱状晶は細くなっている.

2. サルファー・プリント組織

鑄塊のサルファー・プリント組織を調べた結果によれば, La を添加するとサルファー・プリントにおける感度が低下し, 鑄塊 No.4 および No.5 ではサルファー・プリント組織がほとんど現われない. 前掲 Table 1 に示したように各供試材中の S 量はほぼ同じであり, したがってサルファー・プリントにおける不感性は La の添加により酸にとけにくい硫化物となつたためであると考えられる.

3. 微細組織

鑄塊より試料を切出し光学顕微鏡的組織を観察した結果, La 量の少ない試料 No.2 および No.3 の組織は La を含まない試料の組織とはほぼ同様であるが, 比較的 La の多い試料 No.4 および No.5 にはパーライト組織の減少が認められる. これは La が C の拡散を抑制するかあるいは C と結合して炭化物を形成するため, Fe₃C として析出すべき C 量が減少する結果であると考えられる.

4. 鑄塊内における成分元素の偏析

(163) 鋼におよぼすランタンの影響

(鋼中の特殊元素に関する研究-V)

神戸製鋼所, 中央研究所
成田貴一・○宮本 醇・高橋栄治

Effect of Lanthanum on Steel.

(Study on special elements in steel-V)

Kiichi NARITA, Atsushi MIYAMOTO
and Eiji TAKAHASHI.

I. 緒 言 言 PP20/1~20/3

この研究は鋼中の特殊元素に関する研究の一環として, まず稀土類元素として La をとりあげ, 鋼の基本的性質におよぼす影響について二, 三の実験を行ない, 鋼中における La の化学冶金学的挙動を調べたものである.

II. 供 試 材

100 KVA 塩基性高周波誘導溶解炉 (マグネシヤ・ライニング) を用い, 炭素鋼を対象として精製鋼を融解し, これに Fe-Mn および Fe-Si を加えて中炭素鋼溶鋼を溶製したのち, La を Fe-La 合金の形で添加し, 50 または 100 kg 容量の丸型鑄型に鑄込んだ. 以上のようにして溶製した鑄塊を型抜したのち, 縦方向ならびに横方向に切断し, マクロ腐食組織, サルファー・プリント組織, 微細組織, 成分偏析, 非金属介在物などの調査に供し, 一部を鍛伸して化学分析, 材力的試験などに供した.

供試材の一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである.

III. 実験結果および考察

1. マクロ腐食組織

鑄塊の縦断面および横断面のマクロ腐食組織を示すと Photo. 1 のとおりである. La 量の比較的少ない鑄塊 No.2 および No. 3 にはほとんど収縮孔は認められないが, 比較

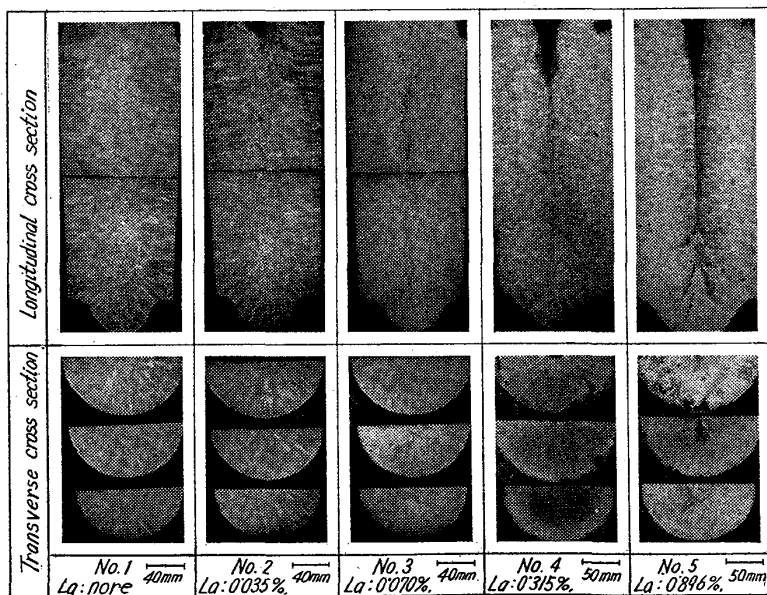


Photo. 1. Effect of lanthanum on macro-etched structure of steel ingot.

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	N	O	La*	La added
No. 1	0.28	0.36	0.65	0.007	0.011	0.006	0.012	—	—
No. 2	0.29	0.35	0.68	0.007	0.008	0.007	0.008	0.035	0.05
No. 3	0.31	0.38	0.67	0.006	0.009	0.006	0.014	0.070	0.11
No. 4	0.27	0.40	0.70	0.006	0.010	0.007	0.018	0.315	0.53
No. 5	0.27	0.43	0.71	0.007	0.008	0.007	0.026	0.896	1.80

Note: No. 1, 2 and 3 are forged materials from 50 kg steel ingot, and No. 4 and No. 5 are from 100 kg steel ingot.

(* By courtesy of SANTOKU Metal Industry CO. LTD.)