

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)

669,14,018,669,854,620,184,620,19245

(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・〇宮本 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 9P20/1~20/3

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

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

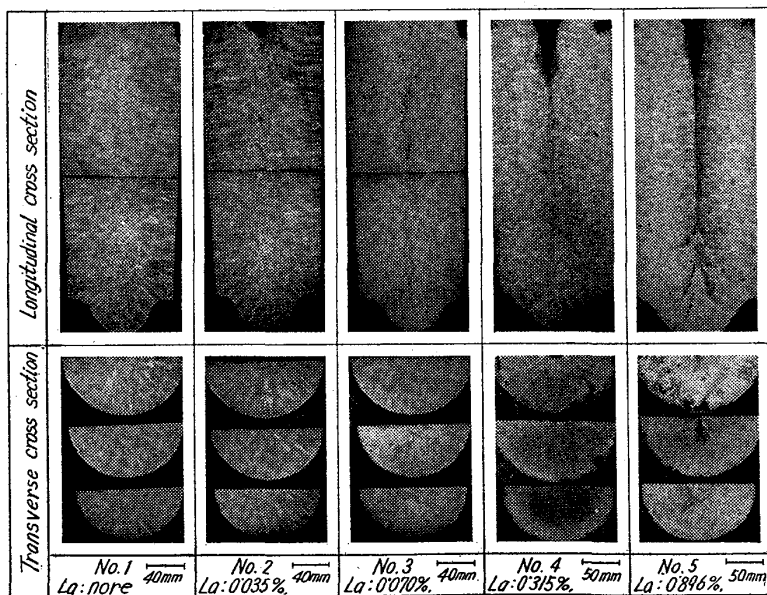


Photo. 1. Effect of lanthanum on macro-etched structure of steel ingot.

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.)

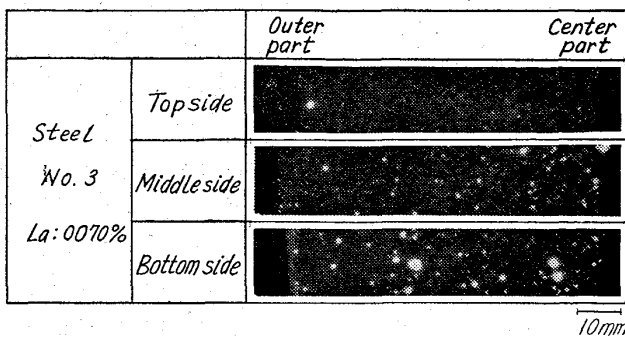


Photo. 2. Autoradiograph on the surface of longitudinal section of steel ingot containing lanthanum.

前記のように La は O, S, C, N などの非金属元素に対する親和力が非常に強いので, La を添加した場合には, 酸化物, 硫化物などが析出し, 鑄塊内部で偏析することが考えられる。そこで鑄塊内部におけるこれらの諸元素の偏析状況を調べた結果, 鑄塊内における N の偏析は本実験の範囲内においてほとんど認められないが, O, S および C の偏析傾向はやや大きいことを認めた。

一方鑄塊内における La の偏析を調べるため, 鑄塊の縦断面についてオートラジオグラフィを試みた結果によれば, 鑄塊内において La はかなりいちじるしく偏析しており, その偏析傾向は O, S ならびに C の偏析傾向とほぼ対応していることを認めた。参考までにその 1 例を Photo. 2 に示す。

5. 非金属介在物

前記 Table 1 に示したように La を添加すると供試材中の O 量はいつたん減少するが, 鋼中の La 量の増加とともに漸次 O 量も増加する傾向のあること, また温硝酸法による酸化物系介在物の定量結果によれば, La 添加量が多くなるにしたがって供試材中の Al₂O₃ および SiO₂ 成分が減少するという事実より, 溶鋼中において La の酸化物の析出が考えられる。また前述のように La 鋼のサルファー・プリント組織より稀酸にとけがたい化学的に安定な La の硫化物の析出, あるいは微細組織中のパーライトが減少するという事実より, 溶鋼の凝固過程において La 炭化物の析出が考えられる。ところが La の酸化物, 硫化物, 炭化物あるいは窒化物などはいずれも溶鋼温度以上の融点を有しており, また後述のように酸化物や硫化物は溶鋼中におけるそれらの平衡濃度積がきわめて小さいので, これら化合物が非金属介在物として析出する場合には B 型および C 型介在物を形成するも

のと考えられる。もちろん La 量が多くなれば溶鋼の凝固過程において金属間化合物の析出することも予想される。事実, 本実験供試材中には微細な B 型および C 型介在物が多く認められるが, その反面 La 添加量の増加とともに共晶状介在物の増加する傾向がある。光学顕微鏡による腐食試験, 制限視野電子線回折, X線回折などの結果によれば, 前者の介在物は主として La₂O₃, La₂O₃-Al₂O₃, La₂(O, S)₃, Al₂O₃ であり, 後者の共晶状介在物は主として La₂O₃, La₂(O, S)₃, または Al₂O₃ の結晶をともなつたガラス状珪酸塩あるいは不定形状の硫化物であり, 鍛造または圧延加工によつてこれらの介在物中の可塑性成分は加工方向に塑性変形する。

なお前記のように温硝酸法によつて酸化物系介在物を定量した場合, 供試材中の La 量の増加とともに Al₂O₃ および SiO₂ 成分がかなり減少するという事実は, La の添加によつて La の酸化物を生成したり, あるいは既成の酸化物が La によつて一部還元されて La₂O₃ などの La 酸化物を含む複雑な酸化物を生成する結果であると考えられる。また各供試材について JIS 法に準拠して清浄度測定をおこなつた結果によれば, 鑄塊においても鍛伸材においても La 量が増加するにつれて清浄度はかなりわるくなること認めた。

6. オーステナイト結晶粒度

各供試材について真空腐食法によりオーステナイト組織を現出させ, 結晶粒度の測定をおこなつた結果によれば, 比較的 La 量の多い供試材ではオーステナイト結晶粒は若干細化される傾向があるが, La 量の少ない供試材 No. 2 および No. 3 ではほとんど微細化現象は認められない。

7. 鍛造加工性

La の比較的少ない鑄塊 No. 2 および No. 3 は La を含まない鑄塊と同様に 850~1100°C で鍛造することができるが, La の比較的多い鑄塊 No. 4 および No. 5 では鍛造加工性がいちじるしく劣化し, いずれの鑄塊とも割れを誘発して鍛造が不可能であつた。

8. 材力的性質

鍛伸材 (減面率約 10) を 880°C で 1 hr 加熱したのち空冷し, 引張り試験, 衝撃試験ならびに硬度測定をおこなつた結果を示すと Table 2 のとおりであり, La は合金元素として鋼の材力的性質の改善にはほとんど効果のないことがわかる。

9. 鑄塊肌

溶鋼の流動性と密接な関連のある鑄塊の表面状態をと

Table 2. Effect of lanthanum on mechanical properties of steel material.

Specimen No.	Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Hardness (H _B)	Charpy impact value (kg·m/cm ²)
No 1 (La: None)	36	54	32.4	62	147	14.8
	37	55	35.2	61	150	15.5
No. 2 (La: 0.035%)	35	55	34.0	61	150	14.8
	36	55	33.2	61	150	13.8
No. 3 (La: 0.070%)	37	56	32.4	60	152	12.5
	36	55	34.0	60	153	14.1
						13.8

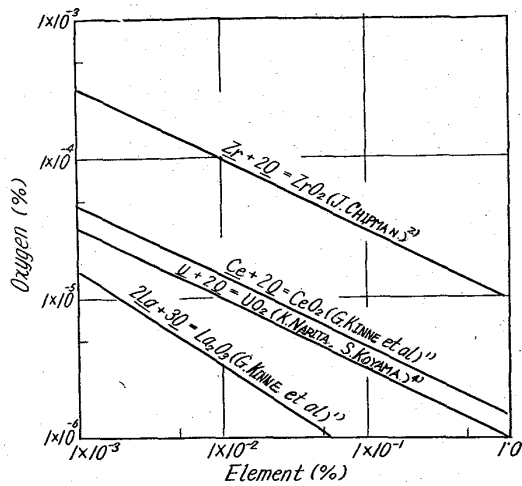
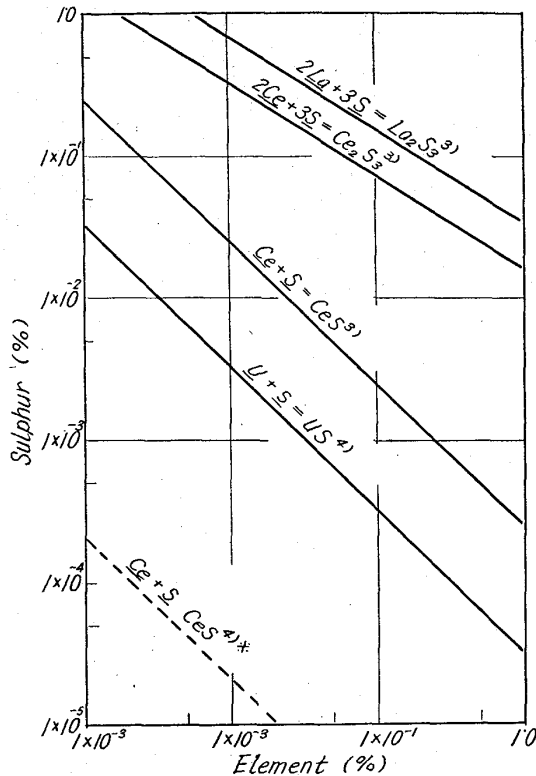


Fig. 1. Deoxidation diagram for lanthanum, cerium and uranium in liquid iron at 1600°C.



(* Calcd. by O. Kubaschewsky's data on heat of formation of CeS.)

Fig. 2. Desulfurization diagram for lanthanum, cerium and uranium in liquid iron at 1600°C.

りあげ、これにおよぼす La の影響を調べた。La 量が比較的少ない鑄塊 No.2 および No.3 は La を含まない鑄塊の表面肌と左程大きな相異は認められないが、La 量の比較的が多い鑄塊 No.4 および No.5 の表面肌は非常に悪く、横じわならびに捲込み欠陥がかなり認められた。しかしながら溶鋼の流動性は溶鋼の化学反応性とくに酸化速度、溶鋼中に懸濁する介在物の質ならびにその量、表面被膜形成の程度などにかかなり大きく支配

されるので、本実験におけるがごとく小規模の溶解においてはこのような影響の方が大きく、したがって溶鋼の流動性、ひいてはその鑄塊肌におよぼす La の影響を本実験結果より知ることはできなかつた。

以上の実験結果より明らかなごとく、La は U の場合と同様に實際上合金元素として鋼の材質改善には左程大きな意義を有していない。ところが La は U と同様に O および S に対する親和力が比較的強く、たとえば G. KINNE¹⁾らの熱力学的検討結果によれば、溶鋼中における La と O との反応の平衡恒数は (2) 式で示される。

$$2\text{La}(\%) + 3\text{O}(\%) = \text{La}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots (1)$$

$$\log K' = [\% \text{La}]^2 [\% \text{O}]^3 = -77,300/T + 20 \cdot 79 \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式より 1,600°C の溶鉄中における [%La] と [%O] との関係求めて図示すると Fig. 1 のとおりである。

また成田, 小山²⁾らの熱力学的検討結果によれば、溶鉄中における La と S との反応の平衡恒数は (4) 式で示され、

$$2\text{La}(\%) + 3\text{S}(\%) = \text{La}_2\text{S}_3 \dots\dots\dots (3)$$

$$\log K' = [\% \text{La}]^2 [\% \text{S}]^3 = -42,300 + 18 \cdot 2 \dots\dots\dots (4)$$

1,600°C の溶鉄中における [%La] と [%S] との関係は Fig. 2 で表わされる。

すなわち La は O, S などに対する親和力が非常に強いので製鋼上溶鋼の脱酸あるいは脱硫剤としてかなり重要な意義を有していることがわかる。一般に熱間加工性を改善し、鋼材の歩留りと品質向上をはかる目的で稀土類元素による溶鋼処理が広くおこなわれているが、これは主として稀土類元素が以上に述べたように O, S などの非金属元素と反応しやすく、溶鋼の強力なる脱酸剤あるいは脱硫剤として作用する結果であると考えられる。なおこのような溶鋼の清浄化剤として La が周期律表上第 2 稀土類元素群に属する元素、たとえば U と異なるのはさきに述べたように脱酸、脱硫生成物の比重が U の酸化物あるいは硫化物よりも小さく、溶鋼より比較的浮上分離しやすいことであり、したがって La 処理鋼の場合は U 処理鋼に認められるように化合物が鑄塊の底部に沈積し、偏析するというような現象は認められない。

文 献

- 1) G. KINNE, A. F. VISCHKAREW, V. I. YAVOISKI: N3B, By3. yepная, Merauypия, (1962), No. 9
- 2) "Basic Open Hearth Steel Making" Physical Chemistry of Steel Making Committee, A. I. M. E., 1951
- 3) 成田, 小山: 学振第 24 委員会, 稀土類元素の鑄物に対する影響, 分科会提出資料 (昭和 38 年 12 月)
- 4) 成田, 小山: 学振第 122 委員会, ウラン鋼特別研究会 第 11 回会議資料, No. 48 (昭和 38 年)