

体拡散後は結晶核は均一に多数発生して、リフロー時に成長合体し、緻密な合金層となると考えられる。

合金層の有孔度は合金量が増加するほど減少し、同一合金量であればリフロー温度の低下とともに減少する。

固体拡散後リフローを行なうと、有孔度に対するリフロー温度の影響はほとんど無視できる。固体拡散層の有孔度はきわめて小さい。

合金層の有孔度は透過像写真により直接観察できる。

文 献

- 1) 大山, 松坂, 杉尾: 日本金属学会講演概要 (第54回東京大会) (1964), p. 54~55
- 2) G. J. EBBEN and G. J. LAWSON: J. Appl. Phys., 34 (1963) 6, p. 1825~26
- 3) R. P. FRANKENTHAL and A. W. LOGINOW: J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 11, p. 920~923
- 4) 例えば, G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICK: Corrosion, 17(1961) 2, p. 84t~92t

621,793.6, 669,718.66, 669,14-415
1621,785,538

(195) 低炭素鋼板のアルミニウム拡散処理に伴う脱窒現象について

東洋製鐵, 東洋鋼鋳綜合研究所 10,64357
工博 安藤卓雄・工博○周藤悦郎

On the Denitriding by the Aluminum Diffusion Treatment of the Low Carbon Steel Sheet. pp2088~2090
Dr. Takuo ANDŌ and Dr. Etsuro SHŪTO.

I. 結 言

積重ねた状態の低炭素薄鋼板を水素気中で焼鈍しても鋼板表面の水素ガスの流通が十分でないため脱窒は困難である。しかし薄鋼板の間に薄いアルミニウム粉末の層を介在せしめて適当に圧重して、通常薄鋼板にたいして採用されているバッチ焼鈍条件で水素気中で焼鈍すれば脱窒とこれにともなう歪時効性の低下がおこることを著者らは見いだした。また表面には薄い Fe-Al 合金層が生成して耐熱性と耐錆性が賦与される。このような熱処理のさいにみられる脱窒の機構および処理板の諸性質について検討の結果を報告する。

II. 実 験 方 法

Table 1 の化学成分の冷間圧延リムド鋼板 (0.8mm × 90mm × 200mm) の両面に、エチルアルコールに溶いたアルミニウム粉末 (鱗片状 200 メッシュ) をブラシで均一に塗布し、乾燥したものを10枚積重ねてから厚さ10mmのステンレス鋼板で上下をはさみボルト締めし、側辺をさらにアルミニウム粉末で蔽つたものを、十分に脱酸素、脱湿した水素ガス中で 700°C × 4 hr の焼鈍を行なつた (実験 I)。焼鈍後の表面は灰銀色を呈している。比較のためアルミニウム粉末を全く使用しない (実験 II) および表面には塗布したが側辺は蔽わない (実験 III) 点を除いた他の条件は上記とまったく同一にして焼鈍した試料を作つた。実験 I の試料を普通焼鈍板とよぶことにする。

III. 実験結果および考察

(i) N および Al の拡散
アルミニウム粉末熱処理を行なつた後の N および Al の板厚方向の分布をみるため、表面層を順次切削して、

Table 1. Change of N, Al and C contents by the aluminum powder diffusion treatment of the low carbon rimmed steel sheet.

Experiment No.	Sample	Element	C (%)	P (%)	S (%)	N (%)	Al (%)	
							soluble	in-solubl
	As rolled (0.8 mm)		0.04	0.009	0.020	0.0026	0.001	0.000
I	Annealed without Al powder		0.03	—	—	0.0023	0.001	0.001
II	Annealed with* Al powder between and outside sheets	Total	0.03	—	—	0.0014	0.480	0.003
		Surface layer of 0.08 mm thickness (scraped away)	0.11	—	—	0.0051	1.117	0.005
		Layer of 0.06 mm thickness scraped away from the sheet of which 0.08 mm thick surface layer was removed	0.03	—	—	0.0006	0.018	0.002
		Remaining part cut off 0.14 mm from the surface	0.03	—	—	0.0003	0.017	0.002
III	Annealed with** Al powder only between sheets	Total	0.04	—	—	0.0025	0.075	0.001
		Surface layer of 0.07 mm (scraped away)	0.08	—	—	0.0120	0.662	0.009
		Remaining part cut off 0.07 mm from the surface	0.03	—	—	0.0013	0.004	0.000

* Diffused Al : 0.46 g/200 × 180 cm²

** Diffused Al : 0.24 g/200 × 180 cm²

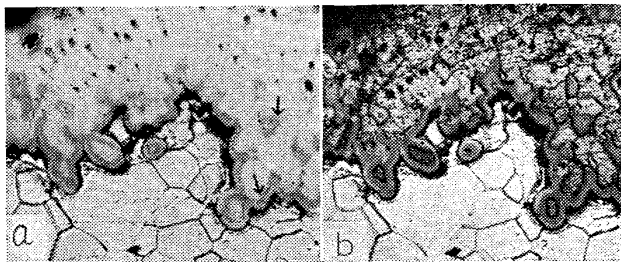
Table 2. Electron diffraction result of the powder filed off from the Fe-Al alloy layer in the low carbon steel sheet diffusion-treated with aluminum powder.

Sampled place in the alloy layer								Identified material	Al	AlN	Fe	FeAl	Fe ₂ Al ₅
Near surface		Centre		Near boundary of the base steel		Boundary of the base steel							
In-tensity	d(Å)	In-tensity	d(Å)	In-tensity	d(Å)	In-tensity	d(Å)						
S	3.01	—	—	W	4.75	W	3.43	—	—	—	—	—	3.20
—	—	S	2.87	S	2.89	S	2.89	FeAl	—	2.70	—	2.89	—
VS	2.49	S	2.49	VS	2.49	VW	2.48	AlN	—	2.50	—	—	—
S	2.33	W	2.33	—	—	—	—	Al	2.33	—	—	—	2.11
VS	2.02	WS	2.04	S	2.04	VS	2.05	Al, Fe, Fe ₂ Al ₅	2.02	—	2.03	2.04	2.05
—	—	—	—	—	—	VW	1.88	AlN	—	1.83	—	—	—
—	—	—	—	W	1.67	W	1.67	FeAl	—	—	—	1.67	—
W	1.55	W	1.56	S	1.57	—	—	AlN	—	1.56	—	—	—
VS	1.42	VS	1.43	S	1.44	S	1.45	Al, Fe Al, N, FeAl	1.43	1.42	1.43	1.45	—
—	—	—	—	VW	1.30	W	1.29	FeAl	—	—	—	1.30	—
W	1.21	W	1.22	—	—	—	—	Al	1.22	—	—	—	—
—	—	—	—	W	1.24	—	—	AlN	—	1.25	—	—	—
—	—	—	—	VW	1.18	S	1.18	FeAl	—	—	—	1.18	—
W	1.15	W	1.16	—	—	—	—	Al, Fe	1.17	—	1.17	—	—

切削片を化学分析した結果を Table 1 に示した。普通焼鈍の場合はほとんど脱窒は進んでいないが、表面および側面にアルミニウム粉末を使用するときはN含有量は約 50% 減少し、しかも表面にN富化層を生じ、内部のN含有量は実質的非時効性を与えるに充分な量まで減少している。またN富化層は Al 富化層と一致し、Nの大部分は Fe-Al 合金層中に吸収されたものと予想される。また Al は鋼内部までかなりの量が滲透しているので、内部にわずかに存在するNも AlN として固定されているものとみられる。

(ii) Fe-Al 合金層の構造

Photo. 1 は試片の両面の Al 拡散量が約 1g の場合の合金層の断面を示したものであつて、合金層は厚さの不同がはなはだしく (0.01~0.10mm)、舌状組織を呈している。腐食液がナイトル・ピクラルのときは合金層の大部分は白色であるが、地鉄との境界にそつて、および島状に散在して黒味をおびた相がみとめられる。(Photo. 1(a) 矢印)。この相は弗酸・塩酸混水溶液によつてはエッチされ難いが、白色相は容易にエッチされる



a) Etched with 5% nital and 5% picral
b) Etched first with 5% nital and 5% picral and then with conc. HF 10c.c., conc. HCl 15c.c. and water 90 c.c. solution.

Photo. 1. Section of Fe-Al alloy layer.
×400 (1/2)

(Photo. 1(b)). このように合金層は 2 相よりなつてゐるが、その組成を明らかにするため、合金層を表面よりヤスリで順次削りとつてきた粉末を電子回折および化学分析で定性ならびに定量を行なつた。電子回折の結果を Table 2 に示した。これより表面附近から中央部にかけて Al、中央部から地鉄との境界附近にかけては FeAl が存在することがわかる。AlN は全域にわたつて存在する。なを FeAl₃ や Fe₂Al₅ によつてもそれぞれ $d = 2.02$ および 2.05 \AA の回折線を示すのであるが、Al や FeAl のそれと重畳して明瞭に同定できない。しかし X 線回折 (Co-K α) によつて Fe₂Al₅ が検出された。つきに合金層粉末を Fe はジピルジル、Al はクロムアズロール S で発色させて比色定量した結果、Al 44.9%、Fe 55.1% (wt.) の割合で含まれることが判明した。FeAl は Fe 67.5%、Al 32.5% (wt.) よりなるので、過剰の Al は AlN、Fe₂Al₅、Al などによると思われる。なお合金層中に AlN が 0.48% 含まれることが化学分析によつて判明した。以上より弗酸・塩酸混水溶液に侵されがたい地鉄との境界附近に多く存在する相は FeAl よりなり、侵されやすい残りの相は Fe₂Al₅、Al、AlN などよりなると推測される。

(iii) 脱窒の機構

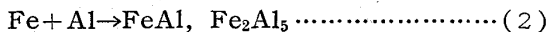
前述のように表面および側面にアルミニウム粉末をおいて焼鈍することによつて、地鉄中のN含有量は約50%減少するが、炉芯管をでた水素ガス中からは NH₃ は全く検出されなかつた。一方試片の側面を蔽うたアルミニウム粉末を焼鈍後分析したところ、0.17%のNが検出された。これと合金層中に AlN が検出された事実から次のような脱窒の機構が考えられる。

まず普通焼鈍の場合は板の間にわずかに存在する水素ガスと試料中のN原子とが Fe の触媒作用によつて反応して(1)式のごとく NH₃ を生成するが、積重状態にある

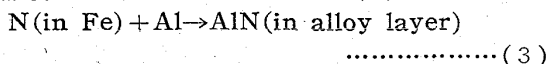
ため板間のガスの流動はほとんどなく、生成した NH₃ はそのまま板間に残る。そのため実質的に脱窒は行なわれない。



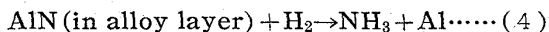
一方板の間にアルミニウム粉末をおくときは、Al の溶融点附近の温度(660°C)から、試料表面に Fe-Al 合金層が急速に成長する。すなわち



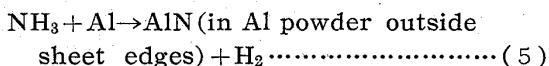
同時に試料内の N 原子は Al との親和力が大きいので熱揺動によつて表面に近づいたとき、容易に合金層中の Al に捕獲されて AlN となる。すなわち



つぎに合金層中の AlN は板間に微量存在する水素ガスと FeAl, Fe₂Al₅ の触媒作用によつて反応が促進されて NH₃ となる((4)式)。



この NH₃ は板側辺のアルミニウム粉末と反応して再び AlN となる。



(5)式の場合は逆方向の反応、すなわち(4)式の反応は行なわれないと考えられる。これは炉内から出る H₂ ガス中に NH₃ が全く検出されなかつた事実から立証される。(5)式で生成した H₂ ガスは再び(4)式の反応に

使用される。以上のようにして処理板全体の N 含有量は減少し、残つた N もほとんどが合金層中に AlN として固定されるものと考えられる。

この反応機構にしたがえば、試料側辺におかれたアルミニウム粉末が大きな役割を果している。これがない場合は Table 1 の実験 III に示されるように、板内部の N 含有量は減じ、表面層の N は富化しているが、試料全体としての N 含有量は焼鈍前とほとんど変わらない。

なお Table 1 で最表面層の C 含有量は板平均の値よりも高い。顕微鏡組織によつては合金層との境界附近のフェライト中にとくに多くの炭化物が認められるということはなかつた。よつてこの C の表面富化現象はアルミニウム粉末の製造時に潤滑剤として使用された脂肪酸が焼鈍時に熱分解して生じた炭素粉が合金中にまきこまれたことによると思われる。

(iv) 機械的性質

Table 3 に焼鈍後およびこれを 10% 引張、100°C × 1hr 歪時効後の機械的性質を示した。アルミニウム粉末処理板は普通焼鈍板にくらべて焼鈍後の抗張力が低い。これは N 含有量および有効鉄断面積の減少によると思われる。また硬度も低い、これは表面状態の差によると思われる。その他の性質はほとんど変わらない。歪時効後の降伏点伸びおよび時効量は処理板のほうがはるかに小さく、一方延伸率は大きく、実質的に非時効性と考えられる。ただし合金層の硬度は Hv (100 gr) で 160~

Table 3. Mechanical properties of low carbon steel sheet annealed with and without aluminum powder in tightly packed condition with hydrogen gas.

Sample	Properties	Thickness (mm)	Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Total elongation (%)	Yield point elongation (%)	Strain hardening coefficient	Lankford value	Erichsen value (mm)	Hardness (RB)	Aging index (%)
Annealed without aluminum powder	As annealed	0.82	24.4	31.8	48.3	7.5	0.26	1.43	10.9	40.3	—
	As strain* aged	—	33.6	34.3	25.6	4.0	—	—	—	—	18.2
Annealed with aluminum powdered	As annealed	0.83	24.2	29.8	46.0	7.5	0.26	1.36	10.8	35.0	—
	As strain* aged	—	28.4	29.7	34.7	0.9	—	—	—	—	7.3

* 100°C × 1 hr aged after 10% tension.

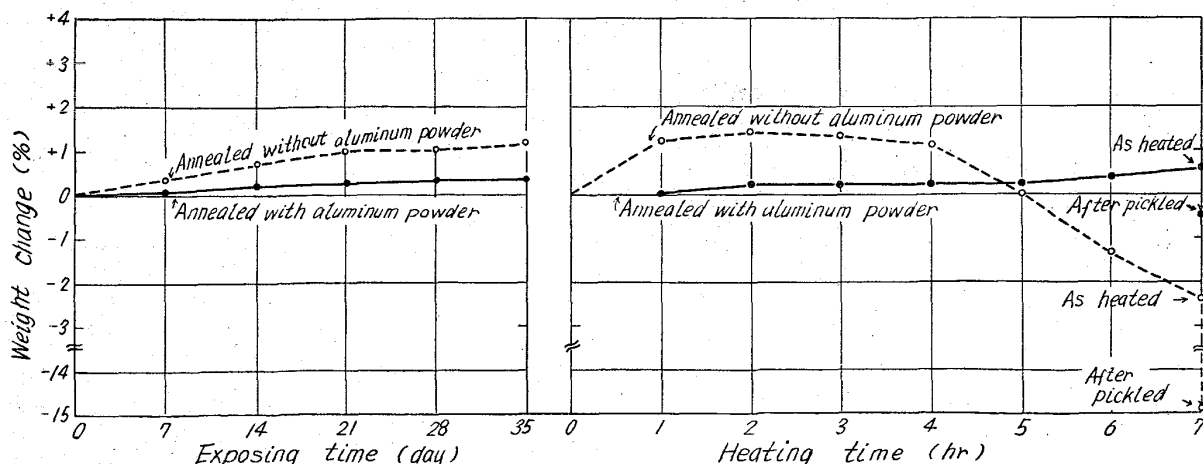


Fig. 1. Weight change by the outdoor exposure in summer and heating in air at 750°C.

820° ときわめて硬いので、金型の摩耗を考慮にいれるとき、そのままの状態ではプレス加工にたいして問題が残る。

(v) 表面性質

夏期屋外に1ヶ月間曝露して重量変化を測定した結果を Fig. 1 に示した。アルミニウム粉末処理板の重量変化は普通処理板の約 1/3 であつて、後者は全面に赤錆が発生したが、前者は局部的に点錆のみみられたにすぎない。

つぎに耐熱性をみるためマッフル炉で空气中で750°C に加熱して重量変化を調べた結果も Fig. 1 に示した。

普通焼鈍板は酸化のため最初重量が増加するが、加熱中および炉より取り出しのさいに剝落するスケールのため 3 hr をこえると逆に重量が減少する。加熱 7 hr そのままの状態では重量減が 2.4% であるが、これをインヒビター(ロジン)を含む 15% H₂SO₄ 溶液中で酸洗しスケールのみを完全にとり除いたのちの重量減は 14.9% であつた。一方アルミニウム処理板は同様の過程をへて酸洗後の重量減はわずか 0.5% であつて、本質的に耐熱が勝れていることは明らかである。

IV. 結 言

(i) 低炭素薄鋼板の表面にアルミニウム粉末を塗布したものを積重ねて、その側面もアルミニウム粉末で蔽つて水素気中で 700°C 附近で焼鈍することにより脱窒と Al 滲透が起る。表面に生成する Fe-Al 合金層は FeAl および Fe₂Al₃, AlN, Al 共存相の 2 相よりなることがわかつた。

(ii) 鋼板内部の N 原子は合金層中の Al に捕獲されて AlN となり、さらに板間に微量存在する H₂ ガスと反応して NH₃ となり、これがさらに側面のアルミニウム粉末と反応して最終的に鋼板内の N は AlN として固定される機構を考えた。

(iii) 焼鈍後の機械的性質は、粉末を使用しない場合と比較して抗張力および硬度を除いては大きな差はないが、歪時効性は著しく減少する。表面の薄い Fe-Al 合金層は硬く、耐熱性と耐錆性に勝れている。

659.14.1.24.4-1222-415.669.787

No. 64358

(196) 低炭素リムド冷延鋼板の材質におよぼす酸素含有量の影響

川崎製鉄, 製鋼部 斎藤 達
" 研究部 PP2091~2092
野中 浩・〇五十嵐清之

The Effect of Oxygen Content on the Quality of Cold Rolled Low Carbon Rimmed Steel Sheet.

Tōru SAITŌ, Hiroshi NONAKA
and Kiyoyuki IGARASHI.

I. 結 言

低炭素リムド冷延鋼板の材料特性に関しては、すでに数多くの報告がなされており、特に圧延以後の工程における諸条件(圧延, 焼鈍および調質圧延条件)の影響についてはかなり研究が進んでいる。また化学成分の影響

については、C, N についての報告が見られる。しかし工場で製造される冷延鋼板の材料特性はかなりバラツキの大きいものであり、上記諸要因によつて解釈しつくされるものではなく、いまだに不明の点が多い。

このような特性値のバラツキの原因を調査する目的で工場実験を行なつたが、酸素含有量の影響に関して興味ある結果が得られたので以下にその概要を報告したい。

II. 実 験 材

実験材はすべて上吹酸素転炉にて溶製した低炭素リムド鋼で製造条件はすべて同一に管理して作られた 0.8 mm 厚みの冷間圧延鋼板を対象として実験を行なつた。製造工程の概略は Table 1 に一括して示す。

Table 1. Chemical composition (%) and manufacturing process of low carbon rimmed steel sheet.

C	Si	Mn	P. S.
upto 0.10	tr.	about 0.35	about 0.020

Furnace: L.D furnace (150 t capacity)

End point temperature: 1590~1605°C

Ingot mould weight.: 10t

Size {527×1358(top)2300
{622×1395(bottom)

Cold rolling reduction 70%

Annealing 680°C ×5hr

Skin pass 0.6~1.0%

III. 実 験 結 果

冷間圧延鋼板の材料特性としては、プレス成形性、および耐時効性が最も重要で、この他には結晶粒度が上記特性と高い相関があることから問題とされている。これらの重要特性と C sheet, O sheet の関係を求めた。

1) C sheet% の影響

一般に冷延鋼板の特性値は不純物元素の含有量が高いほど劣化すると考えられており、炭素についても例外ではない。例えば、C.C.V. と C sheet の関係を見ても C sheet の低いものほど優れた値を示している。しかし、C sheet が極端に低下した場合、逆に材質が劣化するものが見られる。例えば、Fig. 1 に結晶粒度と C sheet との関係を示したが C sheet = 0.045% を境として高炭素側では C sheet の減少に伴つて結晶粒度が減少し、低炭素側では逆に C sheet の減少にもなつて急激に結晶粒度が増大する。

このように C sheet の影響が特性値によつて異なる点の問題であろう。

2) O sheet% の影響

鋼板中の酸素含有量をアルゴン・キャリアー法により分析し諸特性値との関係を見ると興味ある結果が得られる。すなわち C.C.V. のように C sheet と正の直線関係にあるものも、O sheet との間に負の直線関係が見られるが、極低炭素領域で材質の劣化が見られるもの例えば結晶粒度のようなものは O sheet との間にも同様に 2 次相関が見られる。

このように見掛け上、C sheet もしくは O sheet が減少するほど材質が劣化するという一般的概念とは矛盾し