

Table 2. Partial correlation coefficient between chemical composition and physical properties.

	C	Mn	P	S	O	N	Multiple corr. coeff.
Range (%)	0.03~0.07	0.24~0.60	0.006~0.018	0.009~0.029	0.020~0.148	0.0021~0.0040	
Mean (%)	0.048	0.33	0.011	0.017	0.048	0.0029	
Y. S. (kg/mm ²)	-0.20	-0.18	0.20	0.16	0.48**	0.53**	0.84**
T. S. (kg/mm ²)	0.02	0.04	-0.15	-0.12	-0.23**	-0.51**	0.74**
El. (%)	0.02	0.04	-0.15	-0.12	-0.23**	-0.51**	0.74**
φ (%)	0.11	0.11	-0.16	0.06	-0.30**	-0.52**	0.75**
H _R 30T	-0.12	-0.09	0.15	0.13	0.30**	0.43**	0.73**
Er. V.	-0.10	0.04	-0.01	-0.22*	-0.43**	-0.14	0.60**
C. C. V. (%)	-0.01	-0.02	0.16	-0.24*	-0.26*	-0.25*	0.49**
G. S. (ASTM)	-0.13	-0.26*	-0.22*	0.29**	0.31**	0.20	0.58**

次の結論を得た。

1) 鋼中 O₂ 含有量は非金属介在物の量に関係し、その量が多い場合には冷間圧延後の再結晶過程に影響をおよぼし、著しく焼鈍感受性を悪化させる。その結果結晶組織が細粒あるいは混粒となり鋼板の品質に対して非常に悪い影響を与える。非金属介在物そのものも加工にさいして欠陥の原因となる。

2) 鋼中 S 含有量が増すと非金属介在物が増加する。また鋼板の品質にとつても有害である。

3) 鋼中の N₂ は時効性に大きい影響がある。

4) 以上のことから冷延鋼板の結晶組織を改良し、品質を向上させ、時効性を良くするには鋼中の O₂, N₂, S, などの不純物をできるだけ下げることが望ましい。

文 献

- 1) E. C. W. PERRYMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 203 (1961), p. 369
- 2) H. HU, and A. SZIRMAE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 221 (1961), 412
- 3) J. E. BAILEY: Phil. Mag., 5 (1960), p. 833
- 4) S. F. REITER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng. 194 (1952), p. 972
- 5) W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK & F. W. AUL: Iron and It's Dilute Solution, (1963), p. 168 [Interscience Publishers]
- 6) J. E. BURKE and D. TURNBULL: Progr. in Metal Phys., 3 (1952), p. 220
- 7) W. C. LESLIE, J. PLECITY and J. T. MICHALAK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 221 (1961), p. 691
- 8) T. S. TIEDEMA, W. MAY and W. G. BURGERS: Acta Crystallogr, 2 (1949), p. 151

(108) 純鉄および Fe-La 合金の窒素吸収値について

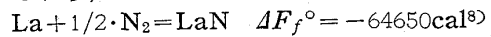
八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・理博 常富栄一・○和田 要
Nitrogen Absorption of Pure Iron and Fe-La Alloys.

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Eiichi TSUNETOMI and Kaname WADA.

1. 緒 言

鉄中における添加元素の窒化物析出平衡については、Al¹⁾²⁾, B³⁾, Nb⁴⁾, Ti⁵⁾, V⁶⁾ などについて研究が行なわれた。われわれは La の窒化物 LaN の熱力学的数値, すなわち,



より、鉄中において La が強力な窒化物生成元素ではないかと考え、La の窒化物の析出平衡について実験を行なった。実験方法としては一つには Fe-La-N 系合金を用い、その窒化物を抽出、定量分析する方法もあるが、本実験では Fe-La 合金に窒素を吸収させ La 量と平衡窒素量との関係を求める方法をとつた。

2. 実験方法および装置

試料の溶製は外熱式 1kg 真空溶解炉で行なつた。原材料には電解鉄 (分析値; Si, Mn, P < 0.005; C, S < 0.006; Cu < 0.0002) を使用し、純鉄および Fe-La 合金を溶製した。La の添加には La > 99.5% のクギ状金属ランタンを使用した。溶製した 1kg のインゴットから厚さ 0.8mm の薄片を切り出し、サンドペーパーで研磨し、次にアルコールまたはトリクロロエチレンで表面を洗滌して窒素吸収実験に供した。

窒素吸収装置の炉は堅型で、磁製の試料支持台の上記の試料をのせ、さらにこれを鉄線でつるした。炉芯管内を水素で置換した後、精製した N₂+H₂ の混合ガスを流しながら所定の温度に上げる。混合ガス中の水素濃度は約 0.7vol% で、ガスは炉芯管から直接大気中に排出される。次に所定時間経過した後、炉芯管下部のふたをあけ、試料を支持台ごと落して水で急冷した。この急冷した試料につき全窒素と全ランタンを分析した。窒素の分析は通常のキエルダール法で、また La の分析はアルセナゾⅢ吸光光度法で行なつた。

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	O	Si	Mn	P	S	Al
0.0028	0.005	0.017	<0.01	0.005	0.005	0.005

Table 2. Nitrogen solubility in pure iron.

Temp. (°C)	1080	1140	1200	1350
N (%)	0.0255	0.0244	0.0235	0.0219

Table 3. Chemical composition of Fe-La alloys.

Alloy	La	C	O	Si	Al	S
14	0.25	0.0021	0.0010	0.007	0.007	0.003
9	0.06	0.007	0.0021	0.027	0.013	0.002
13	0.25	0.0013	0.0016	0.017	0.018	0.001
54	0.31	0.011	0.0073	—	0.008	0.002
53	0.60	0.003	0.0041	—	0.010	0.002
63	0.80	0.010	0.0035	—	0.013	0.002
68	1.30	0.003	0.0019	—	0.015	0.001

3. 実験結果

実験は純鉄でのオーステナイト領域における窒素吸収と、La を添加した試料での吸収実験を行なった。

3.1 純鉄での窒素吸収実験

使用した純鉄の分析値を Table 1 に示す。

この純鉄を用い 1080°, 1140°, 1200° および 1350°C で吸収の時間を種々変化させて実験を行なった。その結果、各温度における飽和吸収値として Table 2 のような値が得られた。

3.2 Fe-La 合金での実験

使用した合金の組成を Table 3 に示す。これらの試料を用いて窒素吸収を行なわせ、急冷後全ランタンと全窒素量を分析した。吸収を行なわせた時間は 1080°C および 1140°C で 65hr, 1200°C で 24hr, 1350°C で 12 hr とした。分析の結果得られた La% と N% の関係を図にすると Fig. 1 のようになる。

4. 検討

本実験では 1 気圧の窒素ガスと平衡する鉄中の窒素量を求めているわけであるが、純鉄の窒素吸収値については同様の条件下で行なわれた実験値がこれまで数多く報告されている。そこで本実験で求めた窒素吸収値と温度との関係を、既報の実験データと一諸に図にしてみると Fig. 2 のようになる。図より読みとれるごとく、従来の実験値も相当ばらついているが、本実験の結果は最近の実験値である DARKEN らおよび FOUNTAIN などの値に近い。また図より本実験の結果からは、

$$[\%N] = 0.0435 - 1.35 \times 10^{-5} \cdot T$$

が得られる。ちなみに DARKEN らの実験値は、

$$[\%N] = 0.0404 - 1.2 \times 10^{-5} \cdot T$$

である。

La を含有している試料での窒素吸収実験において、Fig. 1 のようにプロットした場合、立ち上りの直線は一般に析出した窒化物の組成に対応するものである。したがってこの直線の勾配から窒化物の化学式の定性的確認ができる。La の場合、窒化物としては LaN すなわち La:N=1:1 のものしか知られていない。ところが本実験の結果は Fig. 1 から La:N=1:1 の勾配からずれてあり、むしろ La:N=2:1 に近い。窒化した後の試料から La の窒化物の抽出ができれば実際に鉄中で析出した窒化物の化学式が化学分析その他により確定できるのであるが、窒化物としてただ一つ知られている LaN は、空気中の水分で分解するというほど化学的に不安定であり、われわれも現在のところ窒化物の抽出には成功していない。この点は今後に残された大きな問題点の一つである。供試材中の微量元素のうち本実験で問題となるのは Al, O, S である。まず Al については本実験の温度範囲では、DARKEN らの平衡実験の値りから Al ≤ 0.012% では何ら問題はない。しかし Table 3 にみられるごとく Al の分析値はこれ以上のものもあつ

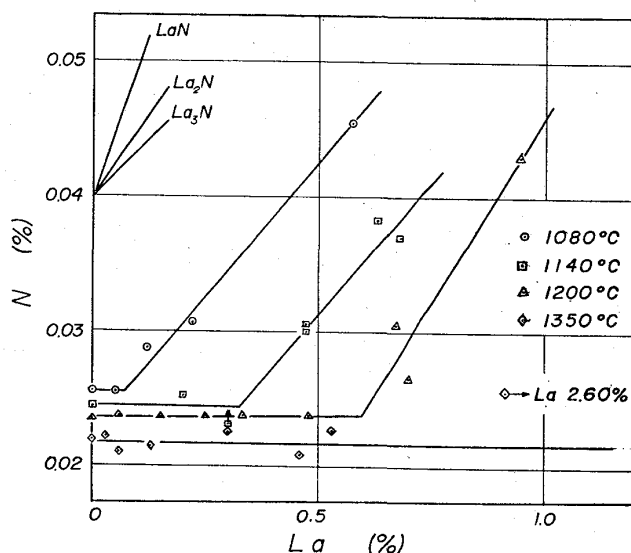


Fig. 1. Nitrogen content of Fe-La alloys equilibrated with nitrogen gas.

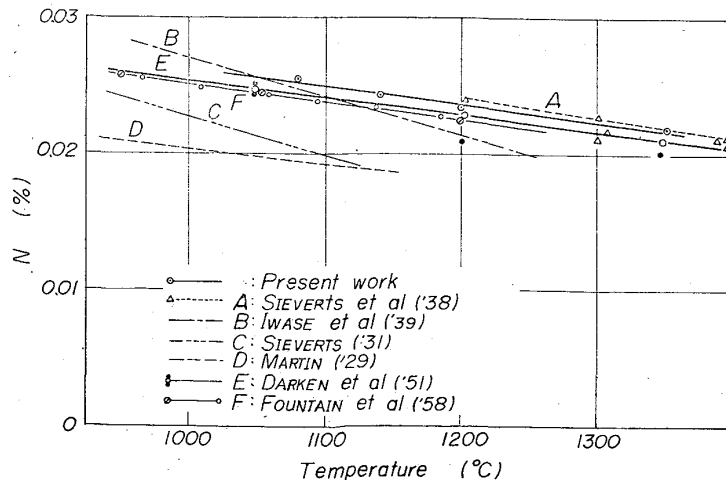


Fig. 2. Nitrogen solubility in pure iron.

て、その影響が窒素の吸収値にみられてもよいはずであるが、Fig. 1 においてまず水平部では影響が認められず、また立ち上り後は実験値のばらつきも大きくなお認め難い。次に O, S については La が強力な親和力をもつと考えられている。もし O と S が LaO₂ と LaS になるとすれば O, S それぞれ 0.001% につき La は 0.00435% かわれることになる。したがって屈曲点が若干右よりになっている可能性があるが、その値は小さく無視できる。Fe-La 二元系の状態図は現在確定的なものはないが、RICHARD⁹⁾の提出している状態図によれば La の固溶限は約 0.09% とされている。したがってこの状態図にしたがえば、本実験は La の固溶限を越えた二相の領域で、しかも一部が融体化している領域で行なっていることになる。しかし Fig. 1 において La の低い領域における窒素吸収値が一定値 (0.024% 前後) を示していることから、融体化の影響は無視してもよいと考えられる。ともあれこのような問題を含んでいるため、データの整理の際に通常の溶解度積に相当するものを本実験の場合、“見かけ”の溶解度積 K' と呼ぶことにする。さて Fig. 1 において各実験温度での屈曲点に相当する組成を求めると Table 4 のようになる。前記したごとく析出した窒化 La の化学式が La: N=2:1 に近いものではあつたが、これを確証するものがなく、さらに La も含めアルカリ土類元素の窒化物が金属: N=1:1 以外には知られていないので、本実験においても窒化物が LaN であると仮定する。上記の屈曲点の窒素と La の組成から見かけの溶解度積 $K' = [N\%] \times [La\%]$ を求め $\log K'$ 対 $1/T$ の図を描くと Fig. 3 のようになる。 $\log K'$ と $1/T$ の関係を図中にひいた直線より求めると、

Table 4. Chemical composition at bends in Fig. 1.

Temp. (°C)	N (%)	La (%)	Temp. (°C)	N (%)	La (%)
1350	0.0219	—	1140	0.0244	0.32
1200	0.0235	0.60	1080	0.0255	0.08

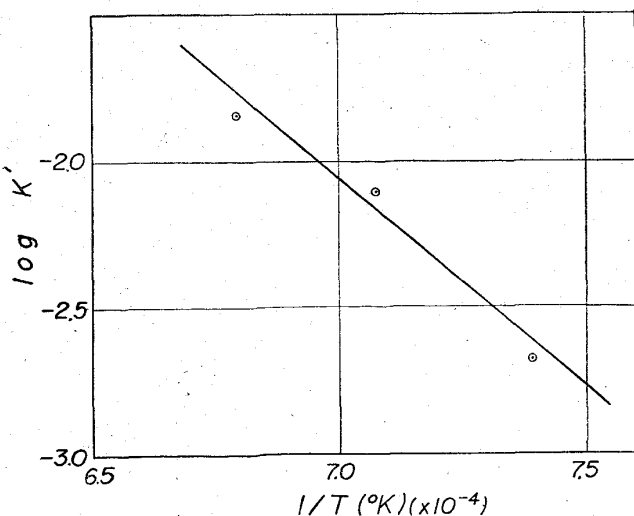


Fig. 3. Relation between $\log K'$ and $1/T$.

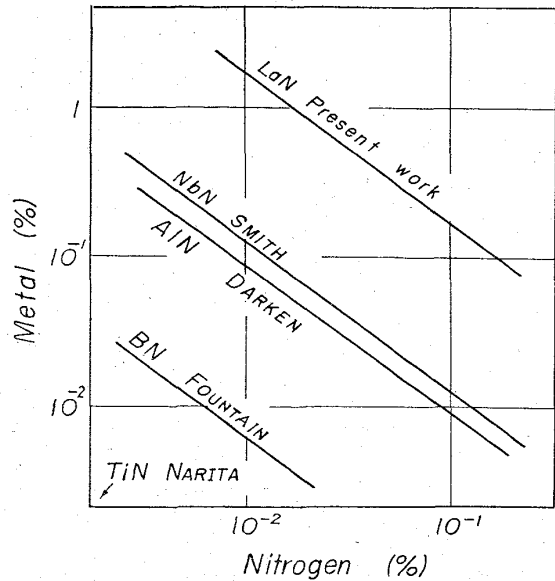


Fig. 4. Comparison of solubility products.

$$\log K' = -14100/T + 7.78$$

となる。この見かけの溶解度積から La の窒化物生成傾向を他の元素と比較してみると、Al, B, Nb, Ti, Zr などより弱いことがわかる。Fig. 4 は 1200°C における溶解度積を他の元素と比較してみたものであつて、各窒化物がおのおのの直線の上側で生ずることを意味しているが、この図から La の窒化物のできにくいことが一見してわかる。これまで具体的なデータもなく、La が強力な窒化物生成元素であろうと想定されていたが、本実験の温度範囲では強力な窒化物生成元素とはいえない。また Fig. 1 で屈曲点の左側において窒素の吸収値が水平になつている。このことから窒素の活量係数におよぼす La の影響はない。すなわち $f_N^{(La)} = 1$ であるといえる。

5. 結 言

窒素吸収法により純鉄中における窒素吸収値を求めた。1350°, 1200°, 1140° および 1080°C の実測値より、 $[N] = 0.0435 - 1.35 \times 10^{-5} \cdot T$ を得た。これは従来の実験値とほぼ一致している。

次に Fe-La 合金を用いて吸収実験を行なつた。本実験の範囲がオーステナイト単相でない可能性があり、また析出した窒化物の化学式がはつきりしない。そこで LaN の形で析出したものと仮定して“見かけ”の溶解度積 K' を求めると、1350°, 1200°, 1140°, および 1080°C の実験結果から、

$$\log K' = \log [La\%] \cdot [N\%] = -14,100/T + 7.78$$

なる結果を得た。これより La の窒化物生成傾向は強くないことがわかつた。また N の活量係数におよぼす La の影響はない。すなわち $f_N^{(La)} = 1$ であることがわかつた。

文 献

- 1) L. S. DARKEN et al; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 1174
- 2) 成田: 日化誌, 75 ('54), p. 1041

- 3) R. W. FOUNTAIN et al; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599
- 4) R. P. SMITH; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 190
- 5) 成田: 日化誌, 77 (1956), p. 1536
- 6) 成田: 日化誌, 78 (1957), p. 704
- 7) R. W. FOUNTAIN et al.; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 737
- 8) H. J. MAC DONALD: J. A. C. S., 61 (1939), p. 2405
- 9) J. RICHERD: Mem. Sci. Rev. Met., 59 (1962), p. 527

(109) 加熱に伴う鋼材表面の組成変化について

(熱間加工鋼材に形成される表面層の特性—I)

三菱製鋼, 東京製鋼所

理博○阿部 吉彦・山田 雄康

On the Variation of Composition Occured on the Surface of Steel with Heating.

(Characteristics of surface layer formed on hot-worked steel products—I)

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA.

1. 緒 言

鋼材を酸化性雰囲気中で加熱する場合にはその表面で酸化反応が惹起されてスケールを生成する一方, CおよびMnなどの酸化性元素が減少し, 逆にCu, NiおよびAsなどの非酸化性元素によって富化する層が鋼材自体の表面に生成して, 種々の脆性の原因になることがすでに知られている。

ここで表面層と見ることのできる部分は母体とその成分濃度を異にする部分であつて当然加熱条件および鋼材の組成に伴つてその厚さおよび濃度分布状態に差を生じなければならない。したがつてこの表面層を詳細に解析し相互間の関連性を定量的に把握することは脆性防止のための鋼材の選択およびその加熱条件の選定に役立つ資料を提供することになる。この趣旨にもとづく一連の研究を実施するに当たり, 筆者らはまず分光分析法を表面層の解析に適用したところ, 細部にわたつて金属元素

の濃度推移をつかむことができたので, 本報では鋼中に含有する金属元素についてその濃度分布を明らかにすると共に, さらにその基本的な生成機構に関しても若干の考察を加えた。

2. 実験要領

2.1 供試材および加熱方法

実験に供した鋼材の化学組成は Table 1 のごとくであつて, それぞれその内部より 20×35×15mm の試片を切出して供試材とした。

実験方法としては 1200°C の大気中加熱方法を使用し, 試料を規定時間加熱した後, 空冷してそれぞれの生成スケールおよび生成表面層を, 前者は化学分析法で後者は分光分析法でそれぞれ処理した。

2.2 分析方法

試料の生成表面層を分析するに当たつては, まず表面に付着しているスケールを除去するため 60°~70°C に加温した 1:1 HCl 液中で 3~4 min 処理した後, その試片を分光分析用に供した。ところで本方法で表面を分析する場合, その分析される厚さは発光条件によつて異なつてくる。そこで日常分析条件で鋼材の表面を発光させた場合の被発光層の厚さを調べたところ, Fig. 1 の結果を得た。すなわちスパークおよびアークのいずれの方法を使用しても, その厚さは発光時間に比例して増加するが, 前者では後者の 1/10 以下の厚さで分析が可能とわかつた。したがつて常用の予備放電: 20 sec, 本放電: 23 sec のスパーク発光を使用することは表面下 0.0035~0.0075mm 間の組成を平均分析することにな

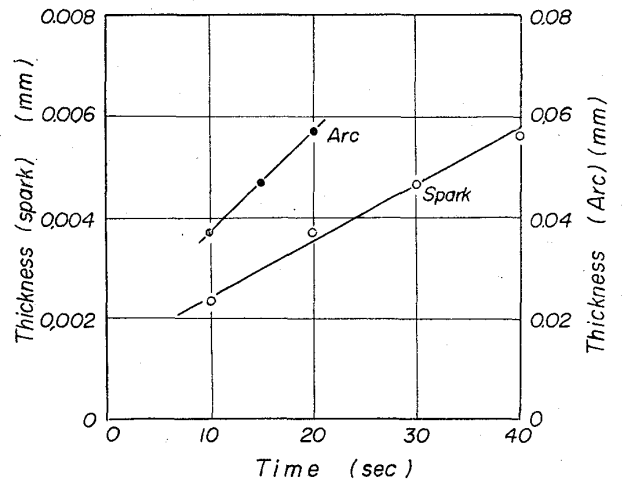


Fig. 1. Trendes of the thickness of analytical layer with discharges using spectrometer.

Table 1. Chemical composition of experimental samples.

Sample mark	Chemical composition (wt. %)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Sn	As
A	0.10	0.24	0.48	0.025	0.013	0.10	0.06	0.21	—	0.038	0.030
B	0.85	0.30	0.53	0.013	0.009	0.10	0.09	0.25	—	0.030	0.050
C	0.42	0.23	1.38	0.028	0.010	0.11	0.17	0.22	—	0.060	0.060
D	0.17	0.29	0.70	0.020	0.009	0.08	1.00	0.14	0.22	0.026	0.024
E	0.46	0.30	0.72	0.018	0.009	1.80	0.76	0.13	0.20	0.045	0.045