

論 文

鋼の諸性質におよぼす Te の影響*

成広 清士**・乙黒 靖男***・三井田 隆**

宮川 一男****・市島 勇*****・江頭 武二*****

The Effect of Tellurium on Properties of Steels

Kiyoshi NARIHIRO, Yasuo OTOGURO, Noboru MIIDA,
Kazuo MIYAGAWA, Isamu ICHIJIMA, and Takeji EGASHIRA

Synopsis:

Steels containing Te are generally used for free cutting steels. But the effect of Te on mechanical properties and mechanism of grain growth retardation by Te are not well known yet.

The authors have studied the influence of Te on impact properties, tensile properties and austenite grain size of common structural steels at various temperatures.

Tellurium compounds were identified by X-ray diffraction with electrolytically extracted residues and by analysis of the compounds using electron probe X-ray microanalyzer.

The state of dispersion of telluride was examined by autoradiography using ^{125m}Te isotope.

The obtained results are as follows.

(1) Addition of Te to the steels lowered remarkably the transition temperature in Charpy impact test and increased yield point.

(2) Te raised coarsening temperature of austenite grain and in the case of the combined addition of Te and such grain refining element as Al, Nb or Ti, the coarsening temperature was such higher than that in the case of the separate addition of Al, Nb or Ti.

(3) Tellurium compounds were identified to be FeTe and MnTe and it was found by autoradiography using RI Te that they dispersed uniformly in the matrix.

(Received June 19, 1970)

1. 緒 言

快削鋼としてかなり以前から Pb 快削鋼が開発されていたが、この切削性をいつそう向上させるためには V B 族の元素、中でもとくに Te の添加が有効であることが見い出され、1961 年 Inland steel Co. によつて快削鋼としての Te 鋼の工業的生産に成功している。

しかしながら鋼の機械的性質をはじめとした諸性質におよぼす Te の影響についてはまだ詳細に知られておらず、系統的な研究としては GOLDSSTEIN ら¹⁾が構造用炭素鋼について報告した結果があるほかは断片的に二、三の報告^{2)~4)}があるにすぎない。

一般的に Te が鋼の結晶粒度を微細化することは以前から知られているが、機械的性質などについてははつきりした効果がわからず、GOLDSSTEIN ら¹⁾によれば S40C については引張り強さ、伸び、絞り若干低下し、また衝撃値の点からも悪影響のあることが報告されている。

しかし現在一般的には 0.03~0.06% 程度の快削鋼に添加する量の範囲ではほとんど影響を与えないと考えられている⁵⁾のが実情である。

しかるに著者らが鋼の諸性質におよぼす微量元素の影響を調査している過程において、適量の Te の存在が鋼の衝撃遷移温度をかなり低下させる事実を見出した。

そこで従来機械的性質にはほとんど影響がないと考えられていた Te の効果を再確認する目的で構造用低合金鋼を含む数種の鋼について機械的性質、衝撃値、結晶粒度などにおよぼす Te の影響を再調査するとともに、Te の存在形態についても電解残渣の X 線回析、EPMA に

* 昭和43年9月、44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年6月19日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博

**** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 工博

***** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

よる介在物の分析などによる調査を行ない、分布状態は放射性同位元素を用いて調べた。さらにオーステナイト結晶粒の成長に関して Te 単独添加でももちろん阻止する作用があるが、Al, Nb, Ti などの結晶粒微細化元素と複合添加することにより、おのおの単独に加えた場合にくらべ成長開始温度がいつそう高温側に移る現象を見出した。

そこで Te との複合添加の場合におけるオーステナイト粒成長阻止に関する複合効果の原因について AlN, Nb (CN), TiC などの形態別化学分析を用いて温度にともなう量的変化から究明を行なった。

一方、通常加熱保持によるオーステナイト結晶粒の成長開始温度は約 1000~1050°C であり、1200°C 以上では Te の効果は単独の場合も複合添加の場合も消失してしまうことが観察されているが、溶接熱影響部のように高温に保持される時間がごく短い場合にはおのずからその挙動が変わることが予想されたので、溶接熱サイクル再現試験によるオーステナイト結晶粒の成長挙動もあわせて調査した。

2. 実験結果および考察

2.1 機械的性質および組織

2.1.1 試料

試料は高周波溶解炉で 6 kg 溶製し、15φ に鍛造後、焼準または調質などの熱処理を行なった。Te の添加は純 Te を用いているが、歩留りを考慮して添加後 30 sec 後に出鋼した。Te の添加歩留りは約 80~90% であるが鋼塊が大きくなると歩留りは低下する。

熱間加工は熱間脆性を生ずるおそれがあるので通常の鍛造温度より低目で行なった。

供試鋼の化学組成を Table 1 に示すが、40~60 kg/mm² 級の鋼を対象としており、また類似元素である Se, Bi の効果 VB, VB 族の他の元素 As, S の影響もあわせて比較調査する目的で試料を作成した。

2.1.2 衝撃試験

衝撃試験は 2 mm V ノッチ衝撃試験片を用い遷移曲線を作成した。A 系試料(920°C 焼ならし)について代表的な遷移曲線を Fig. 1 に、またこの曲線の特性値として vE_0 (0°C における吸収エネルギー kgm), vT_{rE} (エネルギー遷移温度)と Te, Se, Bi 量の関係を Fig. 2 に示す。 vE_0 は各元素とも添加量とともに低下しているが従来これらの元素が衝撃特性に対して有害と考えられていたのは主としてこのような現象から判断されていたためと考えられる。

一方、低温靱性の尺度として用いられているのは

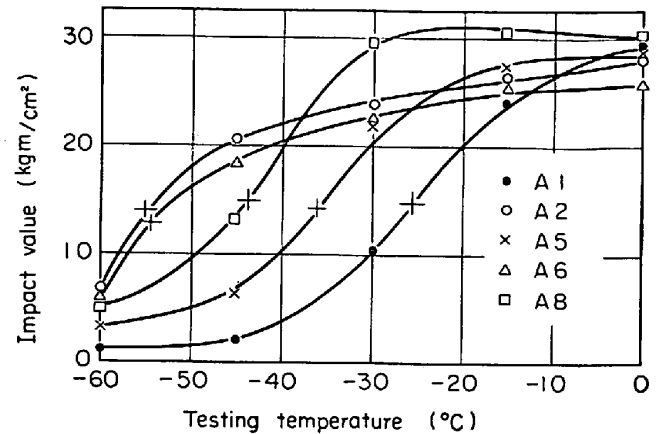


Fig. 1. Effect of elements on transition curve in Charpy impact test.

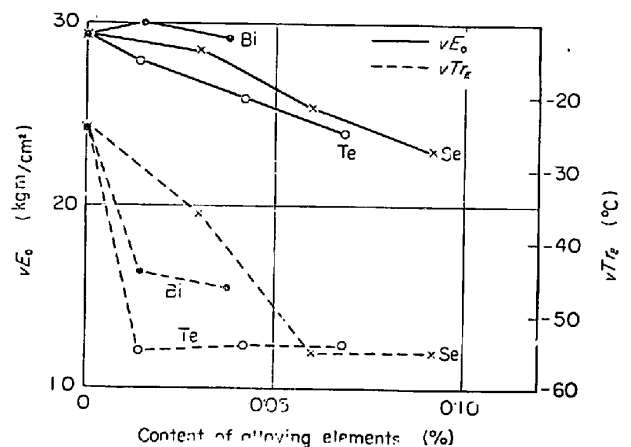


Fig. 2. Effect of content of alloying elements on impact properties of steels of A series.

vT_{rE} (破面遷移温度) であるが、ほぼこれと対応する最高エネルギーの 1/2 となる温度 vT_{rE} との関係を見ると Te, Se, Bi の添加で vT_{rE} は低下する。しかしある含有量からは効果はほぼ一定となる。その効果は Te がもつとも大きく、すなわちもつとも少量で有効といえる。

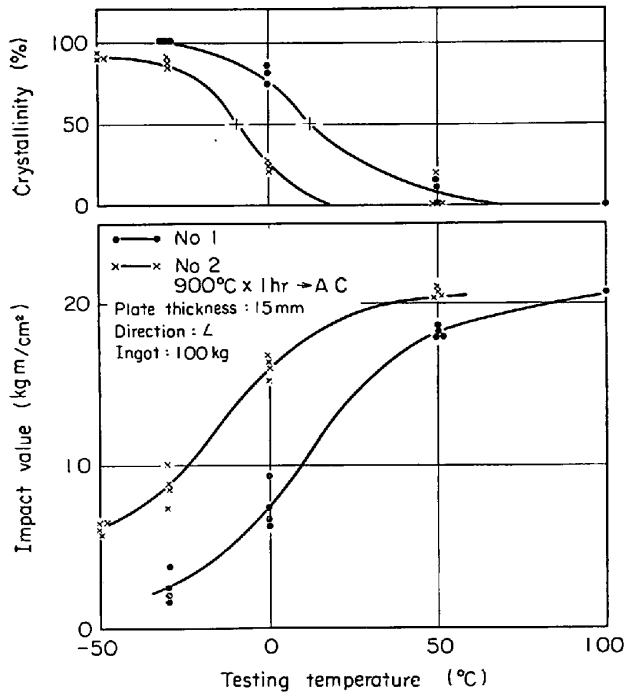
この原因として結晶粒の微細化が大きな比重を占めることは事実であるが、後述するように Te, Se はその含有量にかかわらず、ほぼ粒度が一定なこと (ASTM No 8.5), 含有量の低い範囲では Fig. 1 の試料 A5, A8 の比較から明らかなように Se よりも粒度の大きい Bi 添加鋼 (ASTM No 8) のほうが効果的であることから別の要因も作用していると考えられる。

つぎにこのような微量元素の効果は鋼の組成、熱処理が変わっても再現するかどうかを検討するために 0.15C-1.2Mn 系の試料について Te などの影響を調べた。

まず焼ならし材の結果を Fig. 3 に示してあるが、明らかに同じ効果が認められ、一般的な現象といえる。

Table 1. Chemical compositions of steels (%).

	C	Si	Mn	Cu	Te	Se	Bi	As	S	Al
A1	0.103	0.45	0.34	0.30						
A2	0.103	0.46	0.33	0.31	0.014					
A3	0.094	0.44	0.32	0.30	0.042					
A4	0.096	0.46	0.32	0.31	0.068					
A5	0.100	0.48	0.36	0.32		0.030				
A6	0.105	0.44	0.36	0.31		0.060				
A7	0.100	0.48	0.36	0.31		0.092				
A8	0.088	0.46	0.36	0.31			0.014			
A9	0.096	0.48	0.39	0.31			0.037			
B1	0.162	0.28	1.06							
B2	0.142	0.30	1.15		0.054					
B3	0.152	0.31	1.15		0.088					
B4	0.151	0.33	1.22			0.042				
B5	0.152	0.34	1.18					0.039		
B6	0.150	0.28	1.17						0.031	
B7	0.165	0.35	1.29							0.023
B8	0.162	0.33	1.27		0.043					0.029



	C	Si	Mn	P	S	Te	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield stress (kg/mm ²)
No 1	0.155	0.31	1.23	0.013	0.023	—	52.6	31.6
No 2	0.158	0.28	1.21	0.011	0.020	0.012	53.1	37.3

Fig. 3. Effect of Te on impact properties of commercial structural steel.

Fig. 4 は同一成分の B 系の鋼で 880°C 焼入れ, 600°C 焼もどしの調質を行なった場合の Te, Se などの影響を示したものであるが, ベース材にくらべて著しく vT_{rE} が低い。しかし vE_0 は A 系の試料と同様に低い値を示す。これが VB, WB 族に共通な現象であるかどうかを調べるために比較鋼として As, S を含有した鋼も溶製したが, この場合は効果のないことは明らかであり, S

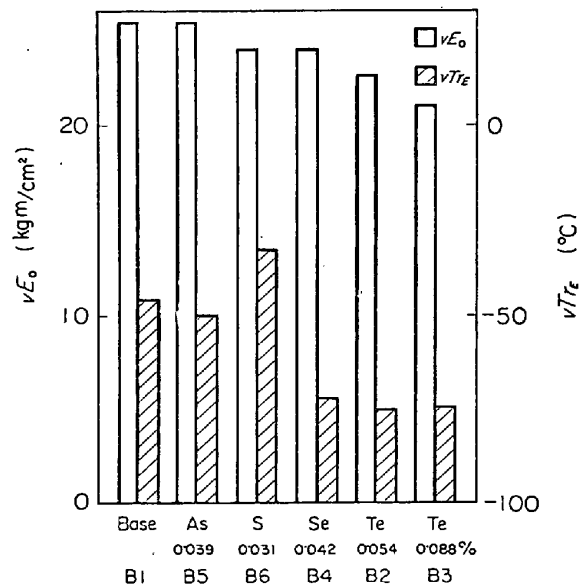


Fig. 4. Effect of elements of VB and WB groups on impact properties. (B series) Heat treatment: 880°C quench + 600°C temper.

添加の場合には靱性が低下する。

したがって焼ならし材, 調質材を問わず Te などの効果は顕著に認められるが, その主たる原因は結晶粒の微細化に起因している。

2.1.3 引張試験

結晶粒の微細化に関連して当然強度上の変化も考えられるので引張り性質も調べた。試験片は溶解量との関係もあり, 直径 3 mm φ, G.L. 20 mm の特殊な小型試験片を用いた。Fig. 5 に A 系, B 系について引張り特性と Te 量の関係を示す。

いずれの場合も引張り強さは Te 量とともに若干高くなる程度であるが, 降伏点あるいは耐力は 3~4 kg/

mm² 程度上昇する。この場合も耐力は添加量には関係なく結晶粒度と対応している。伸びについてはB系では若干増加している傾向が見られるが、ほぼ変化がないと見るのが妥当であろう。しかし少なくとも Te の添加によつて伸びが低下することはない。

Fig. 6 に A 系について Te, Se, Bi の効果を比較してみると強度、降伏点が上昇する程度はほぼ同一であるが、降伏比で比較してみると明らかに 3 グループに分かれ

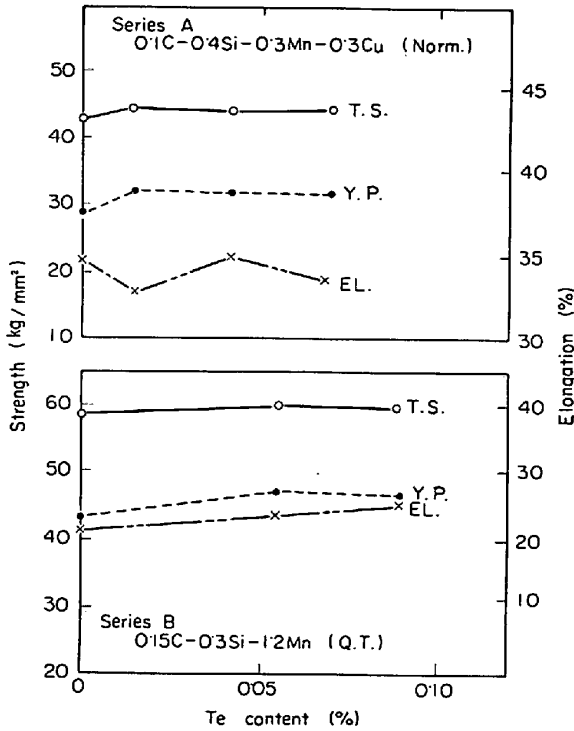


Fig. 5. Effect of Te content on tensile strength, yield point and elongation.

て、Te>Se>Bi の順で高い値をとつている。伸びについてはばらつきが大きく差がないと考えたほうがよい。

2.1.4 顕微鏡組織

前述の結果を組織との関連で説明するためにA系の代表的試料の組織を Photo. 1 に示す。フェライト粒度はベース材の ASTM No 7 にくらべ Te, Se の添加によつて 8.5 に Bi の場合 8 に微細化されている。

いずれも添加量によつてはほとんど差はなく、Bi の効果は Te, Se にくらべて弱い。しかし 0.03% Se を含有する試料 A5 は 0.014% Bi を含有する A8 より遷移温度 vT_{FE} は約 8°C 高い。このことから靱性におよぼすこれらの元素の影響は結晶粒度以外の要因も働いていることを示唆している。

B系についての代表的試料の組織は Photo. 2 に示してあるが、Te を含有する試料 B2 はフェライト粒度は

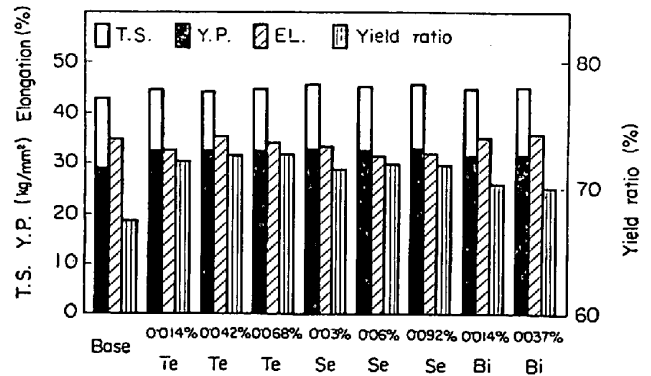
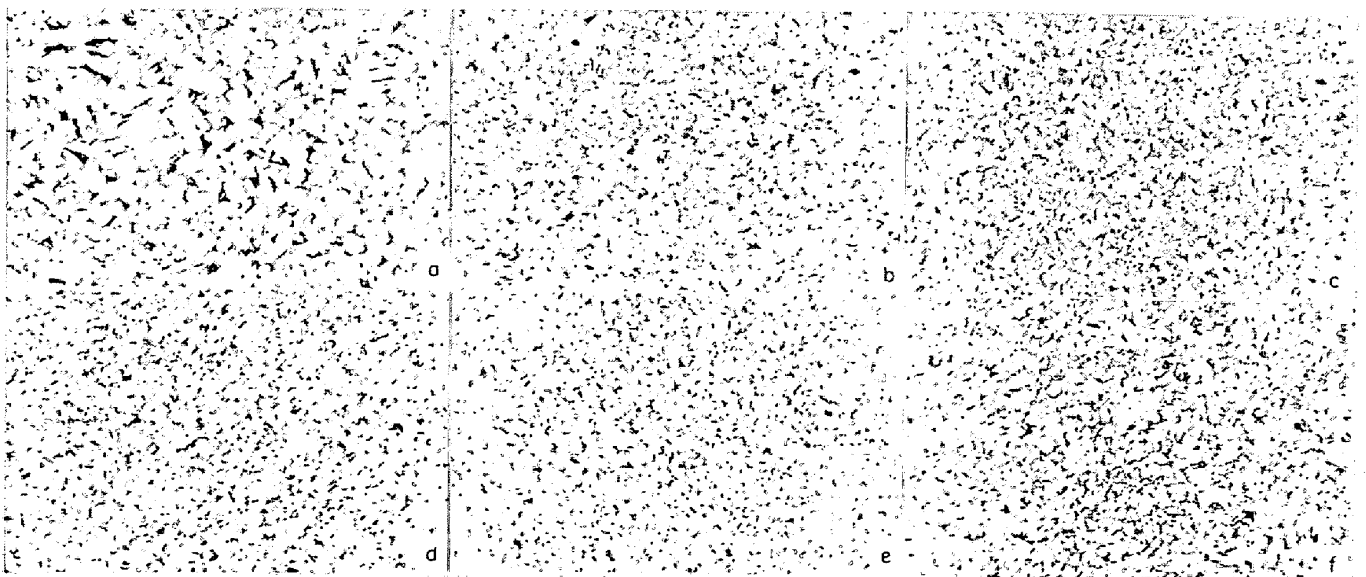
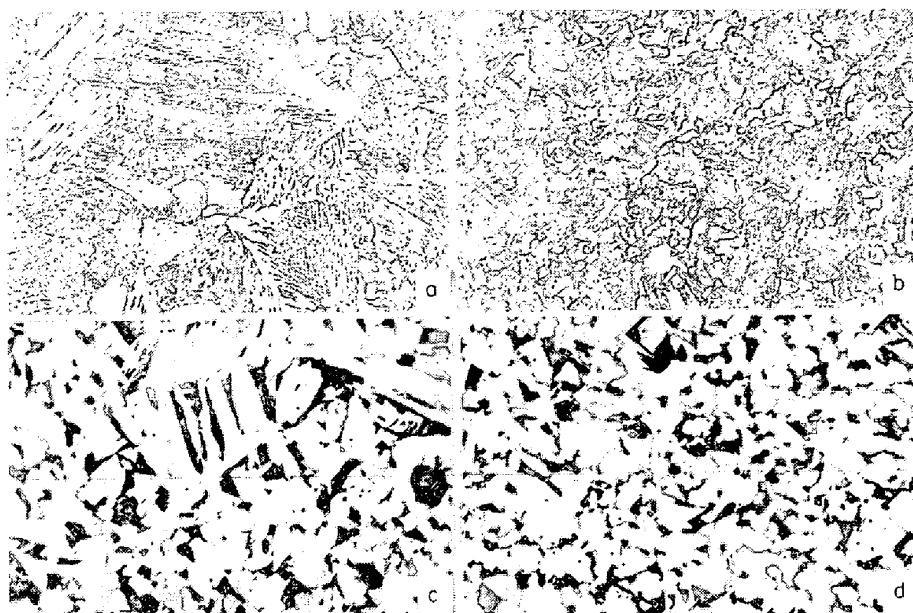


Fig. 6. Effect of Te, Se, and Bi on such mechanical properties as tensile strength, yield point, yield ratio and elongation. (920°C Norm.)

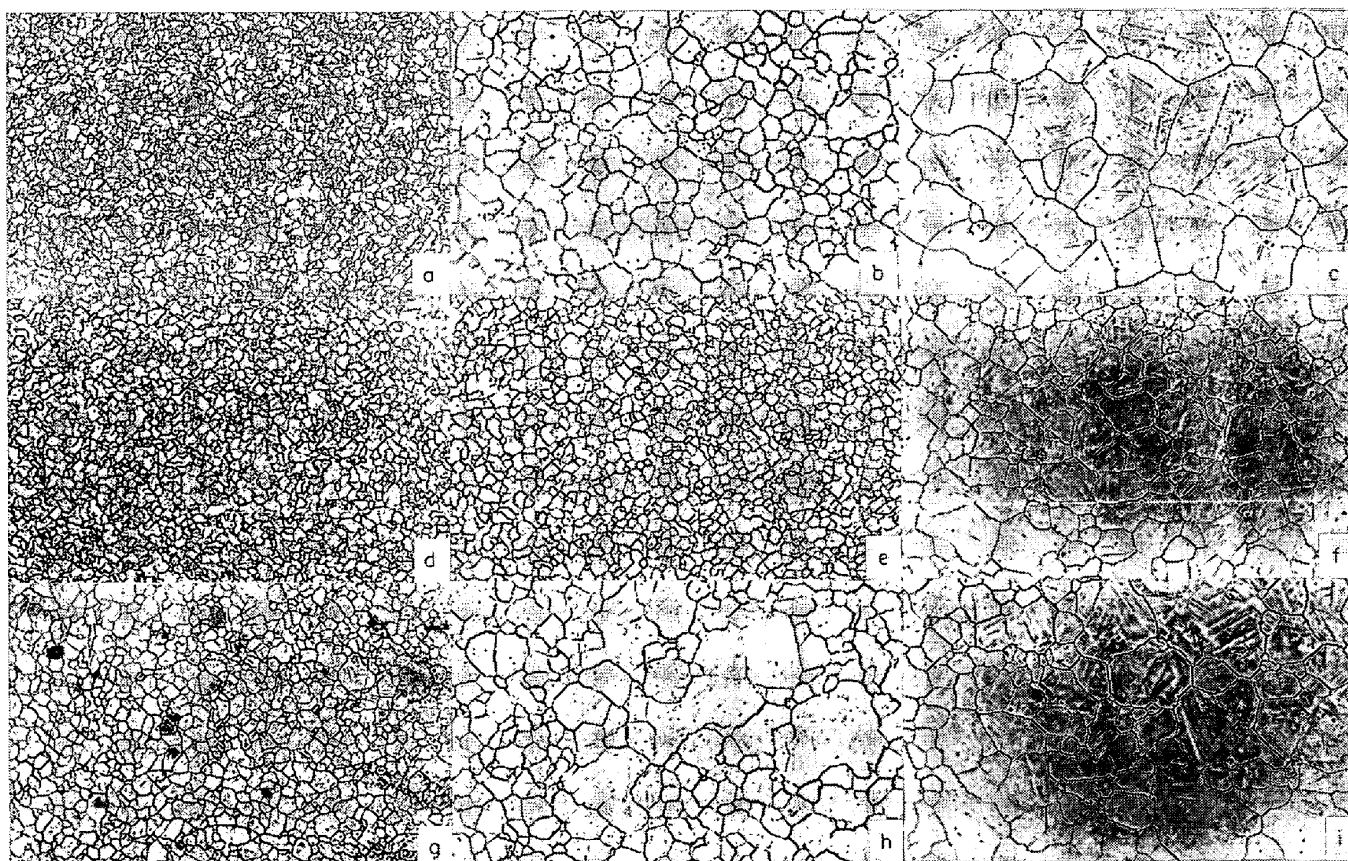


a) A1(base) b) A2(0.014%Te) c) A4(0.068%Te) d) A5(0.03%Se) e) A6(0.06%Se) f) A9(0.037%Bi) ×100 (3/5)
Photo. 1. Microphotographs of steels of A series.



a) B1 (Base) QT b) B2 (0.054%Te) QT
c) B1 (Base) Norm. d) B2 (0.054%Te) Norm

Photo. 2. Microphotographs of steels of B series.



a) A2 950°C b) A2 1050°C c) A2 1150°C
d) A4 950°C e) A4 1050°C f) A4 1150°C
g) A9 950°C h) A9 1050°C i) A9 1150°C

×100 (3/5)

Photo. 3. Austenite grain size of steels of A series. (holding time 30min.)

もとより、焼入焼もどし組織についても微細である。すなわちこれはもとのオーステナイト結晶粒度に依存していると考えられる。

そのほか焼入性の相違ということも考えられ、前川²⁾らによれば焼入性を低下するといわれているがジョミニ試験の結果では全く差は認められなかった。

2.1.5 オーステナイト結晶粒度

前述のフェライト結晶粒度はオーステナイト化したときの粒度に依存するので各試料のオーステナイト粒度を測定した。オーステナイト粒度は瞬間酸化法で現出した。

すなわちバフ研磨した試料をオーステナイト化温度に真空中で 30 min 保持後取り出し、約 900°C の溶融硼砂中に浸漬し、約 30 sec 攪拌後水冷した後軽くバフ研磨するとオーステナイト粒界が観察される。A系の代表的試料についてのオーステナイト粒度を Photo. 3 に、結晶粒成長曲線を Fig. 7 に示す。Te, Se の添加により成長開始温度が高温側に移動する。Te については添加量の多いほうが成長開始温度がいつそう高くなる。Bi についてはオーステナイト結晶粒の成長阻止に対してほとんど効果がない。これは Te, Se などは Mn-Te, Mn-Se 系の高温まで安定な金属間化合物が存在するのに対して、Mn-Bi 系では特殊な条件での MnBi の存在が報告されている³⁾が、高温まで安定して存在しないことによると考えられる。

B系の試料について Al 単独, Te 単独および Al, Te 複合添加材のオーステナイト結晶粒度の比較を行なった結果を Fig. 8 に示すが, Al, Te 各単独添加の効果はほぼ同程度で無添加材にくらべ約 100°C 成長開始温度は高温側に移行している。

さらにこれらの元素を複合して添加した場合の実験を予備的に行なつたところ、成長開始温度がさらに100°C 上昇しており明らかに複合効果が認められたので後述す

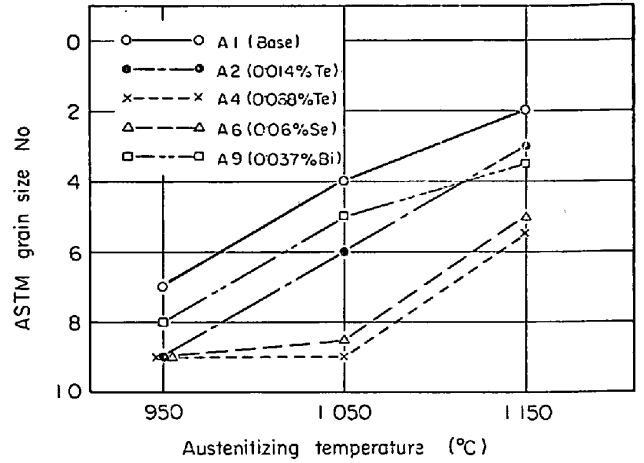


Fig. 7. Austenite grain coarsening curve of steels of A series.

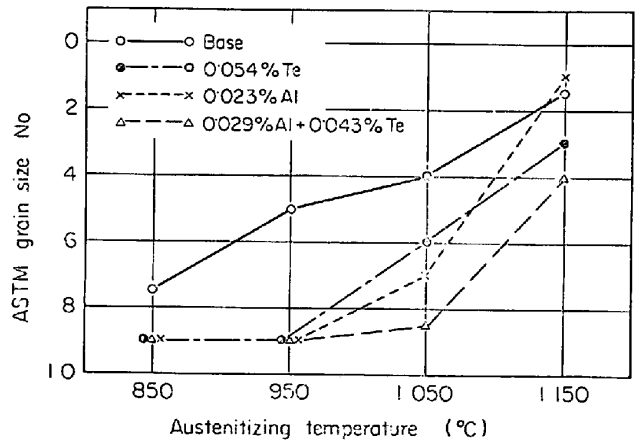


Fig. 8. Austenite grain coarsening curve of steel of B series.

Table 2. X-ray diffraction data for electrolytically extracted residues.

Measured value		Te (Hexagonal) ⁷⁾		FeTe _{0.9} (Tetragonal) ⁷⁾		MnTe (Hexagonal) ⁸⁾	
d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity
3.58	M	3.23	100	3.26	80	3.58	40
3.24	S						
3.16	M	2.23	31	2.71	10	3.16	40
2.69	M						
2.46	M						
2.24	W						
2.09	M						
2.06	S						
2.03	S	1.83	20	2.48	20	2.45	10
1.90	S						
1.82	M						
1.64	S						
1.63	W						
		1.84	30	2.04	100	1.90	100
		1.65	70	1.91	40		
		1.63	10	1.84	30		

Specimen : F45 (0.01C-0.28Si-0.39Mn-0.10Te-Fe), Electrolyte : 10% Na-citrate+1.2% KBr+0.6% KI+2% HCl aq. solution, Current density : 10 mA/cm².

るように Te と Nb, Ti, Al などの複合添加材のオーステナイト結晶粒の成長挙動を調べた。

2.1.6 Te の存在形態

Te は鉄に固溶しないといわれ、鋼中での存在形態については報告が少ないが、 FeTe 、 FeTe_2 ⁹⁾、 MnTe 、 MnTe_2 ⁹⁾などの化合物は報告されている。

通常の構造用鋼ではいかなる形で存在しているかを確認するために、10%クエン酸ソーダ+1.2%KBr+0.6%KI+2%HCl中で電解し、残渣を抽出した。試料はTable 2に示すような極低炭素鋼を使用し、 Fe_3C をなるべく取り除くように配慮した。電解残渣のX線回折結果をTable 2に示すが、 $\text{FeTe}_{0.9}$ ⁹⁾、 MnTe ⁹⁾の存在が確認された。Teも単体で存在するようであるが、ほかの回折線と重複するために明らかではない。

残渣の化学分析結果をTable 3に示すが、Fe, Mn,

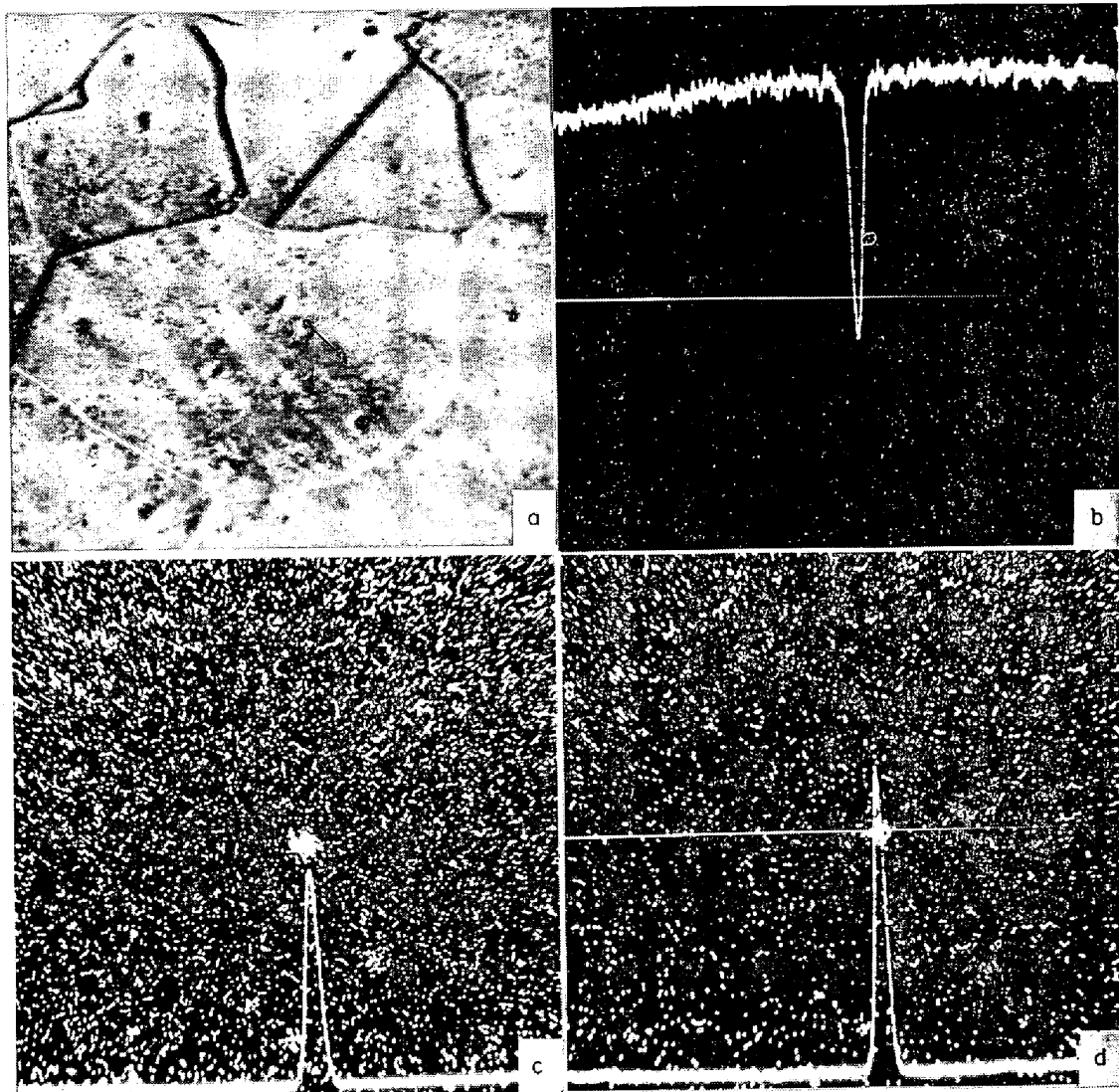
Table 3. Analytical values of Te compound (%).

	Fe	Fe	Te
Chemical analysis of residues	21.5	7.4	46.4
Analytical values by EPMA	21.3	18.3	61.7

Teの含有量が高く、Fe, MnのTe化合物の存在を示唆している。

Table 3の下段の分析値は MnTe 化合物とおぼしき相をEPMAで定量した結果であるが、残渣の化学分析値とほぼ対応した結果と考えられる。残渣中のMn%が低いのは、Table 2の同定結果から2種類のTe化合物が確認されており、かつ $\text{FeTe}_{0.9}$ 、 MnTe の結晶系が異なることから両化合物が混合しているためと考えられる。

上述の MnTe 化合物のMn, Teに関するEPMA



a) BSE b) Fe scanning line c) Te scanning line and image d) Mn scanning line and image $\times 980$ (4/5)

Photo. 4. Scanning lines and images of characteristic X-ray of telluride in steel F45.

の面分析および線分析結果をPhoto. 4 に示す。写真 a) の矢印で示した小円形の部分には写真 c) d) から明らかのように Te と Mn の濃化が見られ、またこの部分を横断して走査した結果からこの部分は素地にくらべて Fe が少なく Te と Mn が著しく高濃度となつてゐることが明らかで、これが MnTe 化合物であると推定される。なお c) d) の中の素地の部分に多数認められる小さな白点はノイズである。

Te 添加により鋼のオーステナイト結晶粒の成長が抑制されることから MnTe がオーステナイト粒界に存在することも予想されたが、後述する放射性同位元素による Te の分布調査の結果からはとくに粒界との対応は認められず、均一に分散している MnTe が粒界移動を妨げているものと考えられる。粒界における Te の濃化のないことは内部摩擦による方法によつても報告されている⁹⁾。

2.2 放射性同位元素による Te の分布調査

2.2.1 試料および実験方法

使用せる RI の Te は 99.9% の純 Te を日本原子力研究所の JRR-2 号原子炉(中性子束 $L=10^{13}n/cm^2 sec$)において 147hr の連続照射を行なつて製造した。

実験に必要な Te の RI の量は露出時間を 7~10 日間として露出に必要な放射線の強度および 1 鋼塊 (1.3 kg) に含有される Te 量(0.05%)から逆算して 3mCi/gTe と考えたが、溶解時における歩留りなどを考慮して 4.7mCi/g Te の RI を目標とした。Te の RI は Table 4 に示すように 7 種類あるが、半減期エネルギー

Table 4. Product quantity of radio isotope by irradiation.

Radio isotope	Product quantity $\mu Ci/g$	Half life	Radio isotope	Product quantity $\mu Ci/g$	Half life
^{123m}Te	1	104 days	^{129m}Te	0.5	335 days
^{125m}Te	10	58 days	^{129}Te	2×10^3	72 min
^{127m}Te	0.6	105 days	^{131}Te	8×10^3	25 min
^{127}Te	1×10^3	9.4 hrs			

(Neutron flux density: $1 \times 10^{12} n/cm^2 sec$, Irradiation time: 1 hr)

Table 5. Product quantity of nuclide produced from impurities in metallic Te.

Impurity	Content (%)	Product nuclide	Product quantity
Te	99.99%	^{125m}Te	4.7 mCi
Cu	0.0007%	^{64}Cu	5.3×10^{-2} mCi
Fe	0.0006%	^{55}Fe	1.1×10^{-4} mCi
		^{59}Fe	5.0×10^{-6} mCi
Pb	0.0014%	^{208}Pb	0

($n=10^{13}$ Irradiation time: 147 hr)

Table 6. Chemical compositions of steels containing RI Te (%).

	C	Si	Mn	Te	Ti
C1	0.165	0.36	0.76	0.061	—
C1	0.165	0.40	0.78	0.045	0.030

よりみて今回の実験に適するものは ^{125m}Te である。つぎに Te 中の不純物の放射能生成量は Table 5 に示すように ^{125m}Te に比較し、微量であるために、オートラジオグラフィーには影響ないものと考えられる。

つぎに溶解については Te は融点 $452^\circ C$ 、沸点 $1390^\circ C$ とかなり低く、溶解中に TeO_2 となりやすく、歩留りが低い上に大気汚染が心配されたので、真空溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で行なつた。

^{125m}Te の添加時期は出鋼直前とし、全量 RI Te により添加した。また鍛造および熱処理中における RI の汚染を防ぐために鋳型には軟鋼パイプを使用し、そのままの状態で行ない、熱処理も 25ϕ のパイプ内に試料を挿入して行なつた。鍛造材の寸法は $14 mm$ 角とし熱処理は $900, 1000, 1100, 1200^\circ C$ で行ない、フェライト組織およびオーステナイト粒界との対応を調査した。

供試鋼の化学組成は Table 6 に示すものである。

オートラジオグラフィーはマクロオートラジオグラフィーとマイクロオートラジオグラフィーに分類することができる。

① マクロオートラジオグラフィー

おもに X 線フィルムを使用し、マクロ的に RI の分布を調べる方法である。今回は鋼塊の断面についてはマクロオートラジオグラフィーを採用した。使用したフィルムは Fuji Film タイプ #80 (工業用) で露出時間を 4 日間とした。

② マイクロオートラジオグラフィー

いわゆるミクロ的視野における RI の分布を調べるものであり、本実験ではフェライト組織およびオーステナイト化温度に加熱された場合のオーステナイト粒界との対応を調査した。使用したフィルム、現像定着処理はつぎのとおりである。

フィルム: ストリップ用フィルム ET-2F,

乳剤 NR-M₂

現 像: レンドール 5 min

定 着: フジフィックス 15 min

露出時間: 5~10日

2.2.2 試験結果

まず最初に鋼塊のままにおける Te の分布状態を調べ

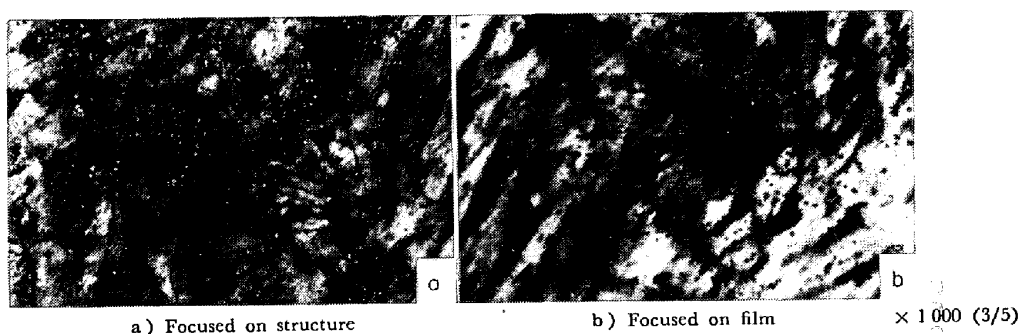


Photo. 5. Autoradiographs of specimen C1 kept for 30 min.

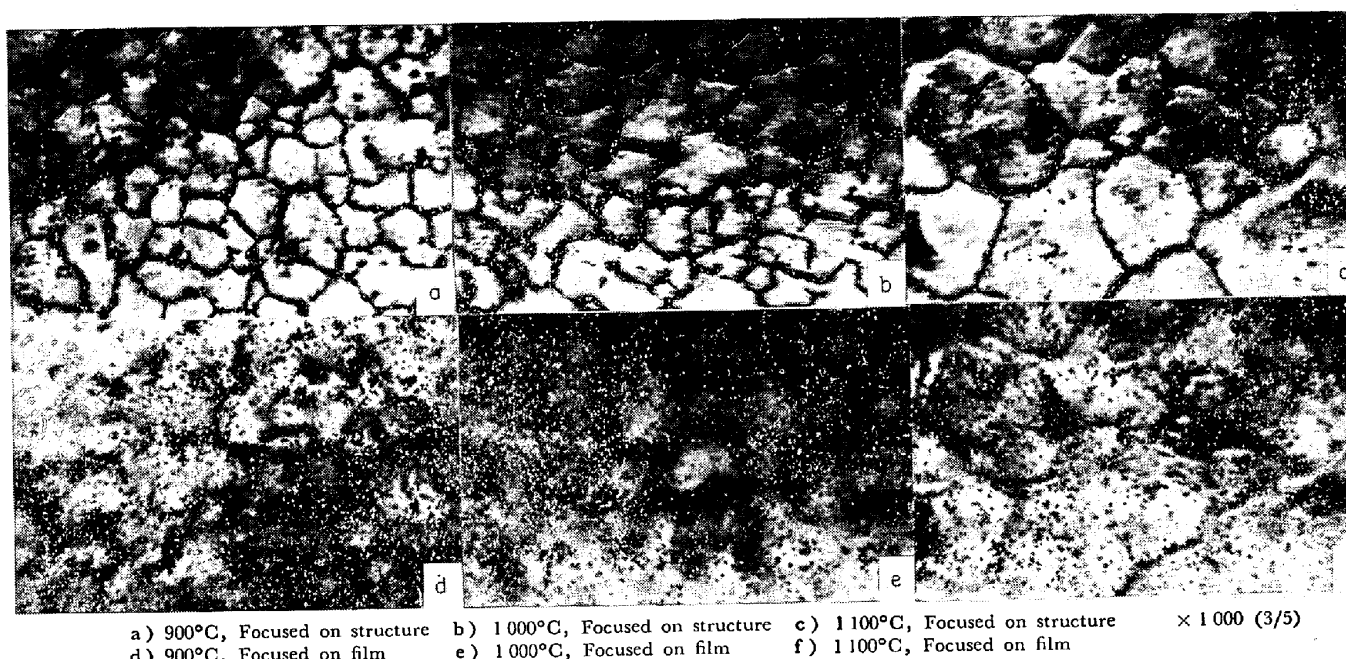


Photo. 6. Autoradiographs of steel C2 kept for 30 min at various austenitizing temperatures.

たところでは、とくにデンドライトなどにおける部分的偏析は認められず、ほぼ均一に分散していた。

つぎにフェライト組織との対応の結果を Photo. 5 に示す。左の組織と対応させて、右のオートラジオグラフは若干パーライト部分に濃い傾向を示しているともいえるが全体的に分布していると考えたほうがよいようである。

Photo. 6 は試料 C2 についてオーステナイト粒界との対応でオートラジオグラフを示したものであるが、とくにはつきり粒界との対応はなく、粒界粒内の別なく均一分散していると考えられる。試料 C1 について同様にオーステナイト粒界と Te 分布の関連性を調べてみたが、明らかな対応は認められなかつた。いずれの場合も Te は MnTe として化合物の形で存在していることは EPMA の結果と対照させて明らかである。この MnTe についてはオーステナイト化温度の高いほど、スポットとしての分布状態が量的に減少していくことから、

地に固溶していくことは考えられるが、Photo. 7 から明らかなように 1400°C に保持しても依然として未固溶の MnTe が残存しており、MnTe がオーステナイト結晶粒の成長阻止に効果のあることがわかる。

2.3 オーステナイト結晶粒度におよぼす Te と Al, Nb, Ti 複合添加の影響

2.3.1 試料

オーステナイト結晶粒の成長抑制に関して、Te と Al の場合に複合効果の存在することをさきにふれたが、このような現象がほかの細粒化元素、たとえば Ti, Nb と Te との複合添加の場合にも認められるか、否かを確認するために、Nb, Ti 各単独の場合と Nb-Te, Ti-Te 複合添加材のオーステナイト結晶粒の成長挙動を比較してみた。

供試鋼の化学組成を Table 7 に示す。ベース材はボイラー用鋼板 SB42 (0.15C-0.3Si-0.6Mn) と溶接構造用圧延鋼材 SM50 (0.15C-0.3Si-1.3Mn) の 2 種類と

Table 7. Chemical compositions of steels used in the experiment about grain coarsening of austenite (%).

	C	Si	Mn	Cr	Al	Ti	Nb	Te
D 1	0.154	0.27	0.75	—	0.033	—	—	—
D 2	0.152	0.27	0.75	—	0.032	—	—	0.048
D 3	0.149	0.30	0.62	—	—	0.021	—	—
D 4	0.145	0.27	0.63	—	—	0.027	—	0.04
D 5	0.145	0.27	0.63	—	—	—	0.025	—
D 6	0.144	0.29	0.64	—	—	—	0.026	0.04
D 7	0.152	0.28	1.33	—	0.028	—	—	—
D 8	0.146	0.29	1.34	—	0.025	—	—	0.032
D 9	0.102	0.38	0.62	—	—	0.056	—	—
D10	0.105	0.44	0.65	—	—	0.052	—	0.036
D11	0.154	0.27	1.29	—	—	—	0.020	—
D12	0.145	0.27	1.30	—	—	—	0.022	0.037
D13*	0.1	0.3	1.1	1.0	0.02	0.025	—	—
D14*	0.1	0.3	1.1	1.0	0.02	0.025	—	0.05

* Aimed composition

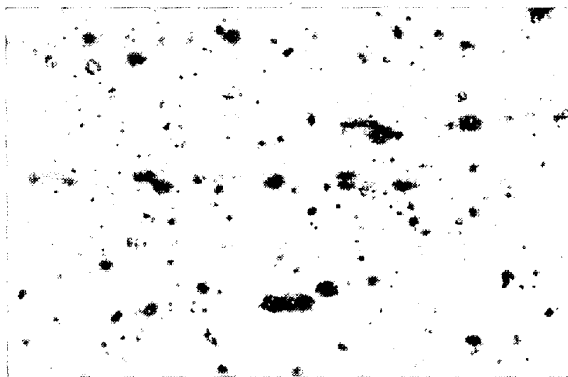


Photo. 7. Autoradiograph of a sample heated for 20 min at 1400°C. (steel C1 x60)

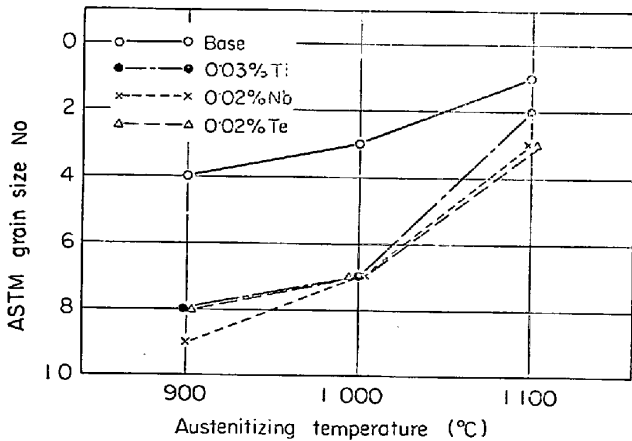


Fig. 9. Effect of separate addition of Ti, Nb or Te on austenite grain size of SB 42 type steels.

し、Al, Ti, Nb 各単独と Te との複合添加材を溶製した。また溶接熱影響部のように高温度に保持される時間のごく短い場合にはその効果が変わることも予想されたので、溶接熱サイクル再現試験によるオーステナイト結

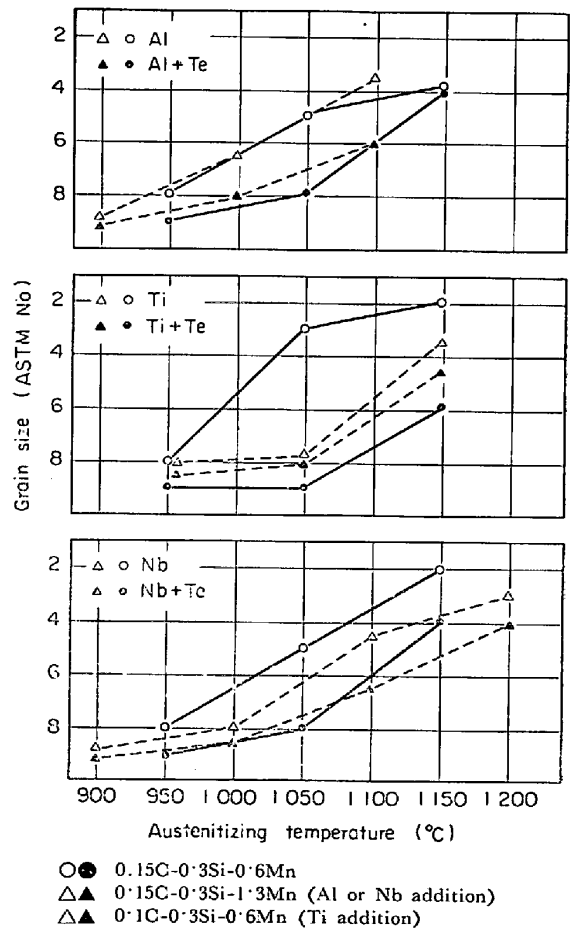


Fig. 10. Effect of combined addition of Te and one of Al, Ti or Nb on austenite grain coarsening curve. All specimens were kept for 30 min at each austenitizing temperature.

晶粒の成長挙動もあわせて調査した。

試料はいずれも高周波溶解炉で 5.6 kg 溶製し、80 mm φ の鋼塊に鑄造し、14 mm φ に鍛造した。鍛造材は

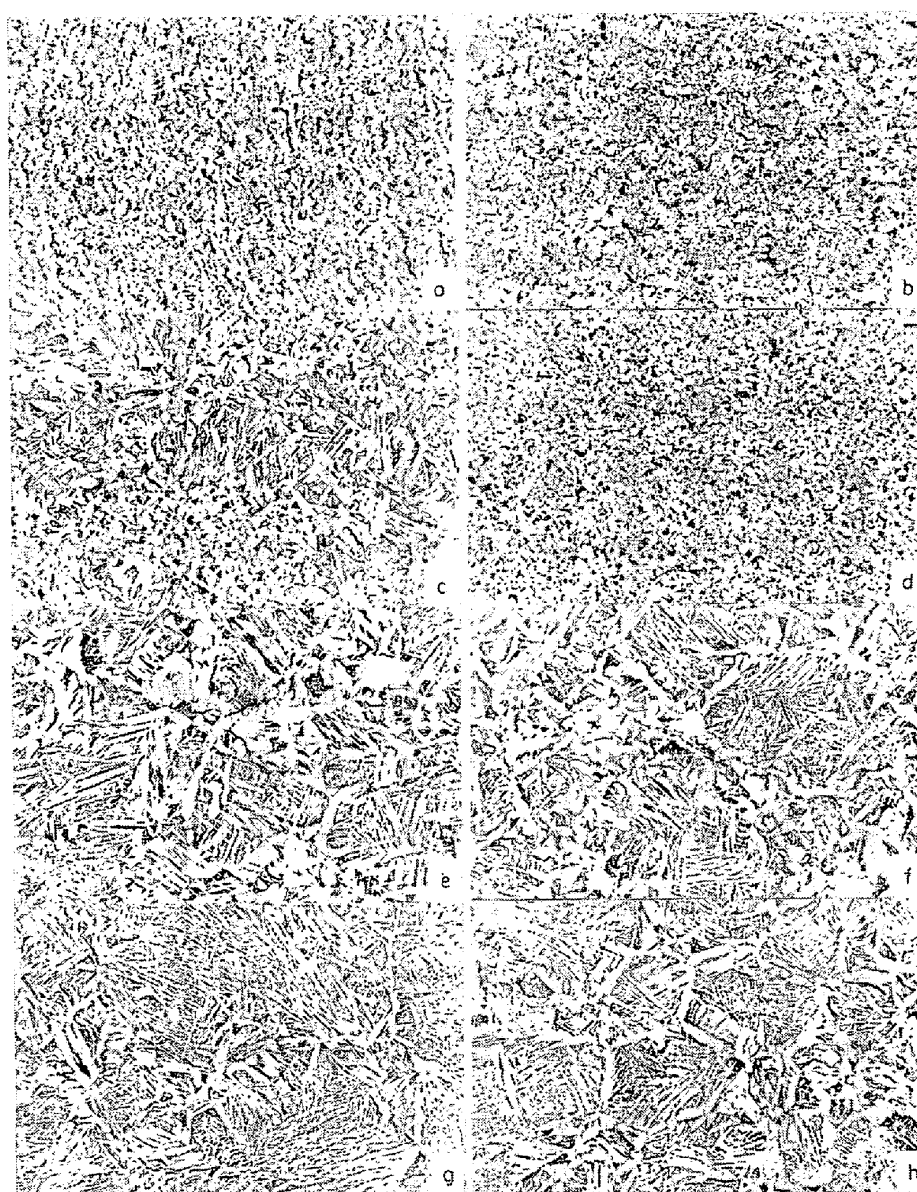
900°C 焼ならし後 900~1200°C の適当な温度で粒度測定を行なった。オーステナイト粒度は瞬間酸化法により現出している。具体的方法は所定温度に真空中で 30 min 保持し、取り出してから、溶融硼砂中に入れ、約 30 sec 攪拌後水冷し、軽くバフ研磨後検鏡した。

2.3.2 試験結果

Fig. 9 に SB 42 鋼をベースとした場合の Nb, Ti, Te 各単独添加の場合の 900, 1000, 1100°C でのオーステナイト粒度の比較を示すが、オーステナイト結晶粒の成長抑制に関してほぼ等しい効果が認められる。Al についても Fig. 8 に示したようにまったく同じことがいえる。Al, Ti, Nb 各単独および Te との複合添加による

オーステナイト結晶粒の成長曲線を Fig. 10 に示した。SB42, SM50 についての Al 単独および Al-Te 複合添加の場合のオーステナイト粒度は Al と Te の複合添加により、おのおの単独に添加した場合にくらべて約 100°C 成長開始温度の上昇が観察される。この場合いずれの鋼種においても傾向が同じであることから、この現象は一般的なことであるといえる。

Nb についても、SB42, SM50 鋼について Nb 単独および、Nb と Te を複合添加した場合のオーステナイト粒度の比較を行なった。この場合も同じく複合添加により約 100°C 成長開始温度が高温側に移行しているが 1150°C になると複合添加材のほうが若干細粒という程



a) D7, 900°C b) D8, 900°C c) D7 1000°C d) D8, 1000°C
e) D7, 1100°C f) D8, 1100°C g) D7, 1100°C h) D8, 1200°C

Photo. 8. Microphotographs of steels D7 and D8 after reheating at temperature between 900 and 1200°C.

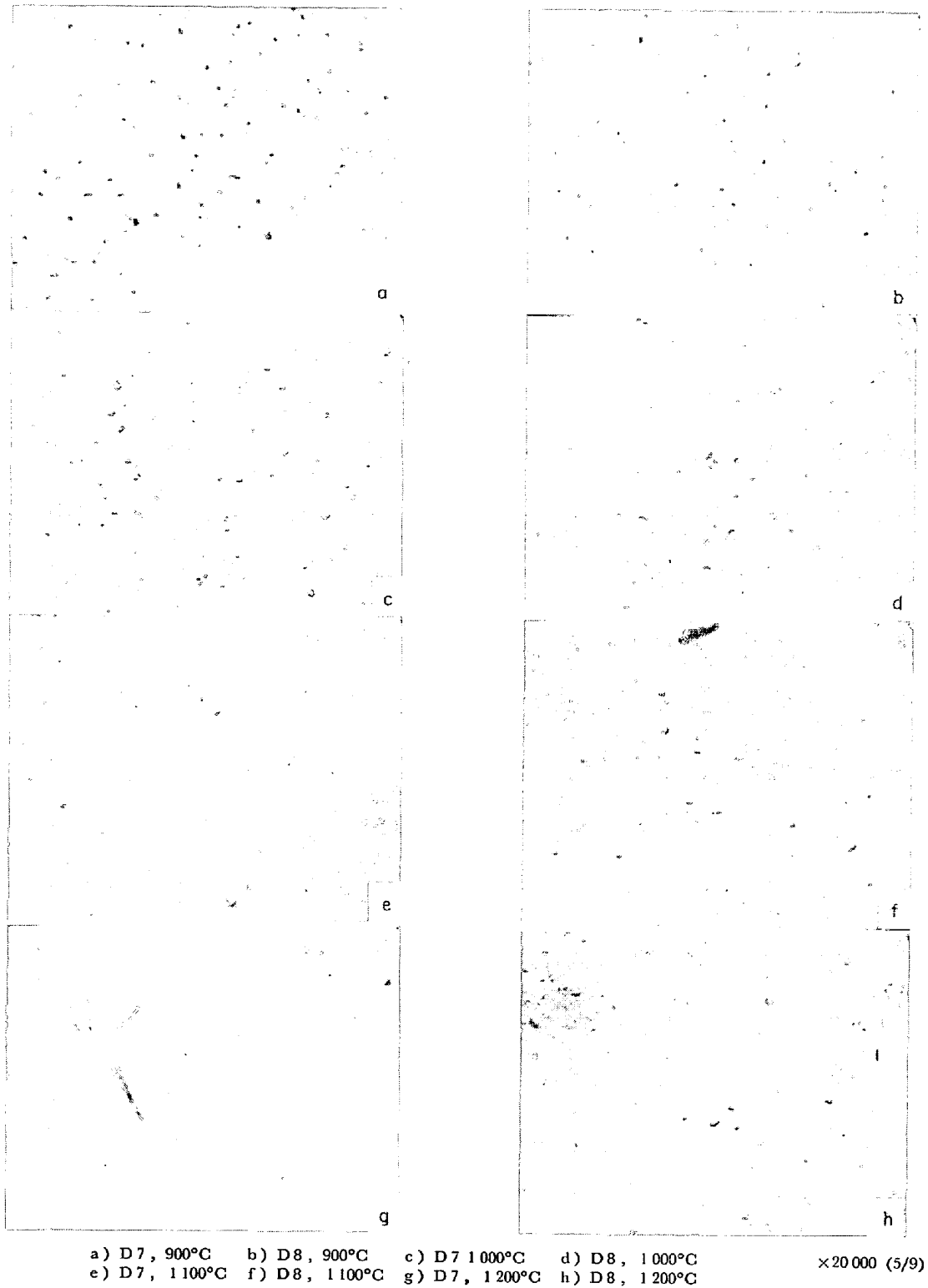


Photo. 9. Electron microphotographs of AlN in steels D7 and D8 kept for 30 min at various temperatures between 900 and 1200°C.

度でほぼ似た粒度になる。その傾向は鋼種によつて差はない。

Ti については SB42 鋼および 0.1C-0.6Mn 系における Ti 単独および Ti と Te 複合添加の場合のオー

ステナイト粒の成長を調べている。この場合も SB42 では約 100°C 成長開始温度の上昇をもたらす複合効果が観察されるが、C 量の低い 0.1C-0.6Mn 系では Ti 単独添加材の成長開始温度が高温側に移るために複合添

加の効果が比較的目立たない。これは温度の選択の問題もあると考えられるが、Ti/C の比率が異なることによる TiC, TiN の分散状態の変化にも起因すると思われる。

つぎにオーステナイト結晶粒度の観点からでなく、高温加熱後のフェライト組織を観察した結果を Photo. 8 に示す。試料は SM50 鋼について Al 単独添加と Al-Te 複合添加の 2 試料について比較してある。その結果 Al 単独の場合は、1000°C で結晶粒成長に起因するウィッドマン組織が出現しているが、Al-Te 複合添加材ではフェライト+パーライト組織のみ認められる。また 1200°C での網目状に析出しているフェライトから判定されるオーステナイト結晶粒も複合添加材の方が細かく、瞬間酸化法によるオーステナイト結晶粒の観察結果とよく対応している。このことは Nb, Ti の場合においてもまったく同様に観察された。

以上のオーステナイト結晶粒の成長挙動をまとめて観察すると、Al, Nb の場合は鋼種が SB42 と SM50 に変わっても、単独添加の場合と複合添加の場合で成長曲線が 2 つのグループにはつきり分かれている。一方 Ti 系では鋼種によつて傾向が若干変わつてはいるが、やはり複合添加材の成長曲線は高温側に移つている。

この原因として Te がオーステナイト結晶粒の成長を抑制する AlN, TiC, TiN, Nb(CN) の温度による安定性などに影響があり、たとえば Al-Te 複合系では Te の存在が AlN の固溶を遅らせるためではないかと考えた。

Photo. 9 は SM50 鋼について単独添加の場合と Al-Te 複合添加の場合の AlN の分布状態の電子顕微鏡組織を示したものである。Al 単独添加の場合にくらべ複合添加鋼は 1100, 1200°C の高温でも未固溶の AlN が多く

認められている。AlN の固溶温度とオーステナイト結晶粒の成長開始温度の間にはずれのあることが報告¹⁰⁾されているが、傾向としては関連性が認められる。

これをさらに定量的に調査した結果を Table 8 に示す。すなわちこの表は結晶粒の成長を阻止する AlN, Nb(CN), TiC などの形態別分析結果を示したものであるが、AlN の分析はブロム醋酸メチル溶解法、Nb(CN) は冷塩酸法、TiC は沃素メタノール法で行ない、温度と溶体化の関係調べた。

AlN については Al-Te 複合添加の場合 1000~1200°C での AlN 量が Al 単独添加鋼にくらべてはつきり高い値を示している。

Nb(CN) についても AlN の場合と同様に 1000, 1100°C で複合添加材のほうが固溶の量が多くなつている。一方 TiC, TiN については TiC がやや複合添加材のほうが多いといえるが、あまりはつきりしていない。TiN は現在の時点では TiO₂ と分離して分析することが不可能のためその影響は不明である。そのほか析出物の寸法、分布状態も関係があると思われるが、傾向としては Te 添加により各化合物の固溶が遅れる現象が観察されるので、これがオーステナイト粒成長抑制に関する Te の複合効果の一因と考えられる。

つぎに溶接熱影響部のように加熱時間がきわめて短時間の場合について自動溶接熱サイクルを再現して Ti, Al, Nb おのおの単独と Te 複合添加鋼のオーステナイト粒度を Table 9 に、組織の違いの一例を Photo. 10 に示す。溶接入熱は 45 000, 80 000 Joule/cm に相当した場合で最高加熱温度は 1350°C である。前述のように 1200°C 以上に 30 min 程度保持した場合 Te の効果は消失してしまうが、このようにごく短時間の熱履歴を受けた試料では複合効果は残つており、ASTM No で

Table 8. Influence of Te on contents of AlN, Nb(CN), TiC, and (TiN+TiO₂) at various austenitizing temperature (%).

Compound	Steel		900°C	1000°C	1100°C	1200°C
AlN	D 7	Al	0.0117	0.0091	0.0032	<0.003 0.0044
	D 8	Al+Te	0.0114	0.0110	0.0044	
Nb(CN)	D11	Nb	0.016	0.013	0.002	<0.002 <0.002
	D12	Nb+Te	0.017	0.016	0.005	
Compound	Steel		950°C	1050°C	1150°C	
TiC	D13	Ti	0.018	0.014	0.009	
	D14	Ti+Te	0.019	0.016	0.008	
TiN+TiO ₂	D13	Ti	0.038	0.038	0.043	
	D14	Ti+Te	0.034	0.030	0.037	

Table 9. Grain size of heat affected zone in specimens to which automatic weld thermal cycle was applied.

Heat input	Steel	Grain refining element	Austenite grain size (ASTM No)
45 000 Joule/cm	D 3	0.02% Ti	1.5
	D 4	0.02% Ti+0.04% Te	3
	D11	0.02% Nb	1.5
	D12	0.02% Nb+0.037% Te	3
80 000 Joule/cm	D 7	0.025% Al	1
	D 8	0.025% Al+0.032% Te	2
	D13	0.02% Al+0.025% Ti	2
	D14	0.02% Al+0.025% Ti+0.05% Te	3

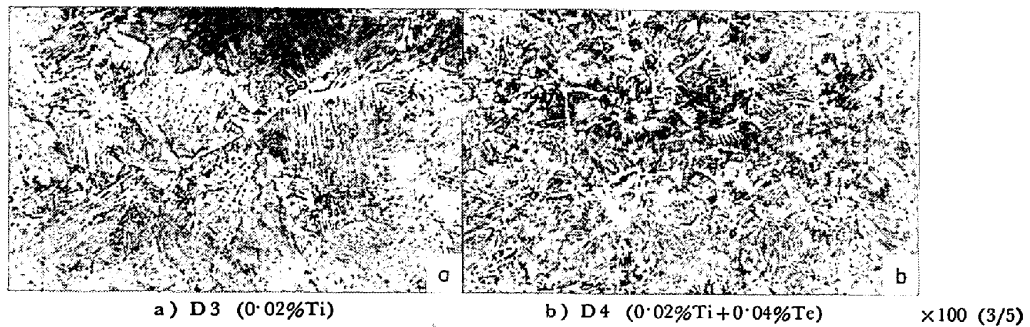


Photo. 10. Microphotographs of heat affected zone in specimens to which thermal cycle was applied (45 000 Joule/cm).

1~1.5 程度結晶粒が小さい。

3. 結 論

一般構造用鋼に Te を添加した場合の機械的性質、結晶粒度などにおよぼす影響を調べ以下のごとき結論を得た。

(1) Te, Se, Bi のごとき VB 族, VB 族のある種の元素は鋼の衝撃吸収エネルギーの最大値を低下させるが、エネルギーの遷移温度をいちじるしく低下させる。

(2) 引張性質については引張強さにはほとんど影響を与えないが降伏点を上昇させる。伸びについては強度上昇にもかかわらず、ほとんど低下しない。

(3) Te は鋼のオーステナイト結晶粒の成長抑制にいちじるしく効果があるが、ほぼ同等の効果をも有する Al, Nb, Ti などの細粒化元素と複合添加することにより成長開始温度がいつそう高温側に移行する複合効果を呈する。

(4) 複合効果の一因として、Te 添加により AlN, Nb(CN), TiC などの化合物の溶体化が遅れることが考えられる。さらに溶接熱影響部のように高温に保持される時間がきわめて短時間の場合は 1 350°C においても複合効果は残存する。

(5) 鋼中における Te は $FeTe_{0.9}$, MnTe の形で存在しているが、おのおの単独よりはむしろ混在してい

る。

(6) 放射性同位元素 ^{125m}Te を用いて鋼中の Te の分散状態を調べた結果、ほぼ均一に分散しており、EPMAの結果と対照させると MnTe として存在している。この化合物は 1 400°C に加熱しても固溶せずオーステナイト結晶粒の成長阻止に寄与している。

文 献

- 1) Y. E. GOLDSHTEIN: Stal, 2 (1959), p. 156~159
- 2) 前川, 山下: 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 171~173
- 3) 前川, 山下: 鉄と鋼, 44 (1958) 3, p. 136~138
- 4) 牛山: 工業レアメタル, 35(1967), p. 15~18
- 5) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 318~321 [McGraw-Hill]
- 6) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 957 [McGraw-Hill]
- 7) J. V. SMITH, et al.: Index to the Powder Diffraction File (1964), p. 696 [ASTM]
- 8) S. FURBERG: Acta Chem. Scand., 7 (1953), p. 693~694
- 9) 荒木, 内仲, 山本: 鉄と鋼, 54(1968) 3, S 222
- 10) T. GLADMAN and F. B. PICKERING: JISI, 205 (1967) 6, p. 653~664