

論 文

UDC 543.21-3 : 546.24 : 539.24/.27 : 669.777

鋼中テルルの挙動と状態分析法について*

川村 和郎**・伊藤 英明**・大坪 孝至**・田辺 富夫**

Behaviors and Phase Analysis of Tellurium in Steel

Kazuo KAWAMURA, Hideaki ITO, Takashi OTSUBO, and Tomio TANABE

Synopsis:

An attempt has been made to establish the method for phase analysis of Te in steel. Te is found in steel to take the forms of MnTe, iron telluride—mainly β -FeTe_{0.9}, and, in special case of high Te and low C contents, ϵ -FeTe_{1.9}—, and free Te which segregates on cooling from the γ -phase along by pearlite structure; these precipitates of Te compounds (except ϵ -FeTe_{1.9} unstudied) can be divided into soluble Te portion (MnTe) and insoluble Te portion (β -FeTe_{0.9} and free Te) by 2~3N HCl dissolution at room temperature. MnTe can be determined from the difference between total Te and insoluble Te contents, and by determining Fe and Te, respectively, in the HCl insoluble residue β -FeTe_{0.9} and free Te contents can be estimated supposing that any other iron compounds do not exist in the residue.

As a result of the phase analysis of Te in the specimens, the followings were clarified;

- 1) Te in steel exists predominantly as MnTe, and the relative content of MnTe becomes larger with increasing C content. MnTe may be dissolved by solution treatment at 1 200°C and after water quenching reprecipitated by heating at 750°C.
- 2) The ratio of free Te/insol Te becomes larger with increase of C content.
- 3) The segregation of free Te occurs along by pearlite structure and this is thought to result from the difficulty of its dissolution into ferrite and cementite.
- 4) Loss of Te is not observed through the heat treatment up to 1 200°C.

(Received Jan. 8, 1972)

1. 緒 言

Te を添加した鋼種で市販されているものはまだ多くは見あたらないが、Te 添加の研究はかなりおこなわれているようである。鋼中での Te の挙動あるいは Te 添加の効果を見る場合、Te の析出状態とその析出物の量的関係を把握することが重要な手段となる。しかしながら Te の分析法についてみると、報告は若干みられるが、それらは定量法の迅速化、精度向上などの点に主眼がおかれ、定量下限もせいぜい 50~80ppm 程度である。また鋼中 Te の状態分析に関する報告はまったく見あたらない。

状態分析法を検討する場合、分別したそれぞれの析出物を定量するに十分な感度と精度をもつた分析法が必要であるが、Te に関してはその方法がなかつたことが状態分析に関する報告がないという理由の一つでもあると思われる。これに対処するためすでに 5 ppm 程度の微量 Te をも定量しうる方法を確立し報告した¹⁾。今回わ

れわれはその方法を用いてつぎの3点についての検討結果をまとめた。

- 1) 鋼中での Te の存在形態を明らかにする。
- 2) 鋼中に存在するそれぞれの形態のものを分別定量する方法を確立する。
- 3) 鋼中での Te の挙動を把握する。

2. 実 験 結 果

2.1 供 試 料

合成 Te 化合物

Te 化合物として Mn-Te 系と Fe-Te 系の2種類を合成した。合成にあたってはそれぞれ両金属の当モル量をタングステンカーバイドの振動ミルで n-ヘキサンを加えて湿式微粉碎、混合し、乾燥後加圧成形してから石英ボートに入れ、アルゴン気流中 1 200°C で 1 hr 加熱

* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて発表
昭和 47 年 1 月 8 日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

Table 1. Results of X-ray diffraction analysis of the composite and the extracted iron telluride.

The composite		The extract*		ASTM (β -FeTe _{0.9})	
<i>d</i> Å	<i>I</i> obs.	<i>d</i> Å	<i>I</i> obs.	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁
3.27	M	3.27	V S	3.26	80
3.15	V S	3.15	V W	3.14	10
2.71	V W	2.71	M	2.708	10
2.49	W	2.49	M	2.483	20
2.43	W	2.43	W	2.428	10
2.09	V S	2.09	W	2.09	20
2.05	W	2.05	S	2.047	100
1.91	V W	1.91	M	1.91	40
1.83	W	1.83	W	1.836	30
1.65	V W	1.65	M	1.65	70
1.57	S	1.57	W	1.57	20

* Extracted from sample C, D, F, and G by the electrolysis.

Table 2. Results of X-ray diffraction analysis of the composite and the extracted manganese telluride.

The composite		The extract*		ASTM (MnTe)	
<i>d</i> Å	<i>I</i> obs.	<i>d</i> Å	<i>I</i> obs.	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁
3.35	M	3.35	M	3.36	15
3.15	V S	3.15	V S	3.17	100
2.45	S	2.44	S	2.458	95
2.06	M	2.06	S	2.079	80
1.89	M	1.89	M	1.90	35
1.76	W	1.76	W	1.769	15
1.68	S	1.68	W	1.68	20
1.57	W	1.57	W	1.589	20

* Extracted from sample A, B, C, and D by the electrolysis.

した。これら合成物の X 線回折により、Fe-Te 系からは β -FeTe_{0.9} が合成され、また Mn-Te 系からは MnTe が合成されたことを確認した。(Table 1, Table 2 参照)

Table 3. Chemical composition of steel specimens.

Sample	C	Si	Mn	Te	S
A	0.132	0.24	0.31	0.018	0.007
B	0.134	0.22	0.28	0.051	0.007
C	0.0072	0.27	0.019	0.106	0.005
D	0.0127	0.26	0.38	0.114	0.005
E	0.0323	0.25	1.54	0.090	0.005
F	0.0087	0.28	0.045	0.45	0.005
G	0.0146	0.28	0.38	0.48	0.005
H	0.0302	0.32	1.47	0.29	0.005

溶製鋼試料

高周波誘導溶解炉を使って Table 3 に示した化学組成の鋼をそれぞれ 3.6 kg ずつ溶製した。なお溶製には電解鉄を用いて溶解し、フェロシリコンとフェロマンガで脱酸してから金属 Te (塊状) を添加し、30 sec 後に金型に注入した。

2.2 鋼中での Te の存在形態について

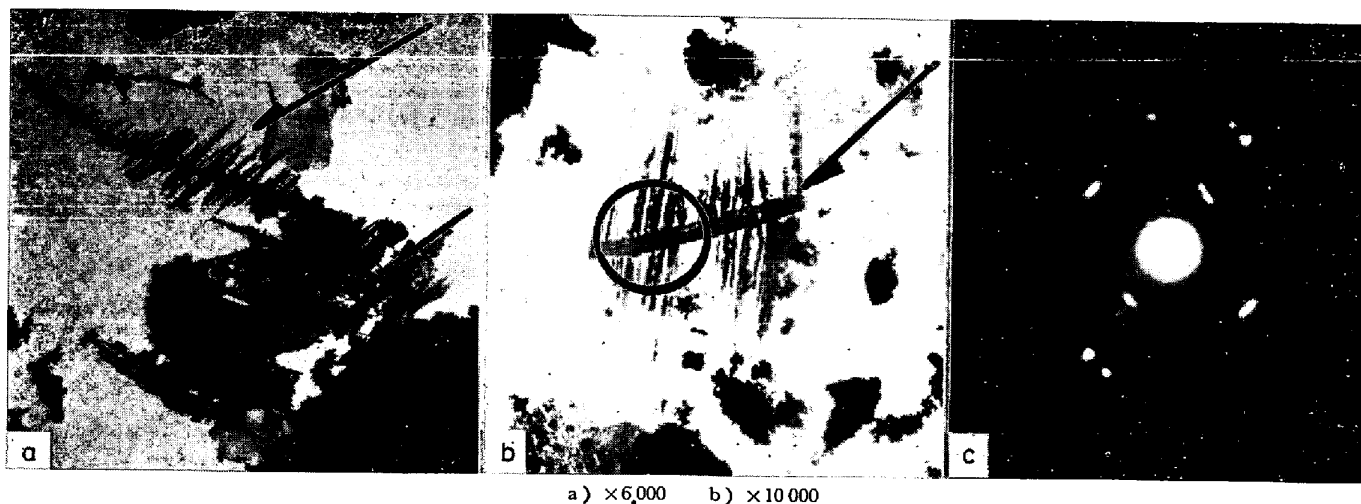
Table 3 に示した溶製鋼について研磨面の観察、電解分離残査の X 線回折あるいは電子線回折などにより以下の形態を確認した。なお電解分離には中性電解液 (5% クエン酸ナトリウム + 1% 臭化カリウム) を用い、8~10 mA/cm² で定電流電解をおこなった。

β -鉄テルライド (β -FeTe_{0.9})……試料 C, D, F, G の電解残査から X 線回折により確認した。なお試料 A, B, E, H からは確認できなかった。回折結果を Table 1 に示した。

ϵ -鉄テルライド (ϵ -FeTe_{1.9})……試料 F の電解残査からのみ電子線回折により確認した。(Photo. 1 参照)

MnTe……試料 A, B, C, D の電解残査について X 線回折により確認した。結果を Table 2 に示す。

この Table 2 の回折線の外に MnTe₂ と考えられる回折線もいくつか認められたが、主回折線が β -FeTe_{0.9}

Photo. 1. Electron micrographs (a and b) of ϵ -FeTe_{1.9} found in sample F and its diagram of electron diffraction analysis (c).

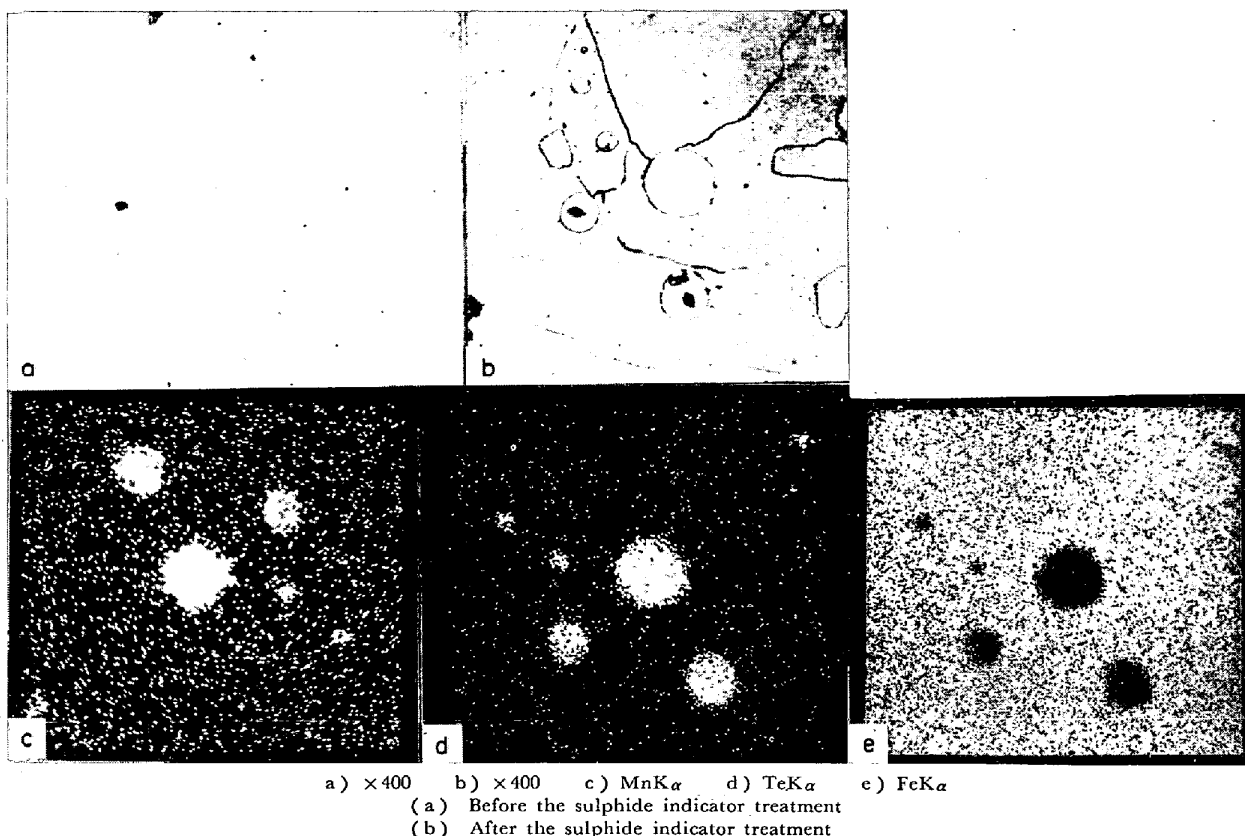


Photo. 2. Micrographs (a and b) and scanning images (c, d and e) of characteristic X-ray of MnTe found in sample H.

および MnTe の回折線と重複するために、正確な同定はできなかつた。

MnTe の X 線回折線強度は β -FeTe_{0.9} や金属 Te に比較して弱いので、これらの共存する残渣からの同定はかなり困難であり、とくに試料 E, F, G, H については光学顕微鏡で研磨面では認められていても残渣の X 線回折では同定できなかつた。

MnTe は鋼中では青灰色または淡緑色を呈して丸粒状で存在しているのが光学顕微鏡でようやく認められるが、他の相とのコントラストが弱く判定しがたいので X 線マイクロアナライザー (以下 XMA と略記する) による確認が必要である。そこでより簡便な識別法として E. BERAHA³⁾ の報告している sulphide indicator の Te への応用を試みた。すなわち試料の研磨面を 0.5% nital で結晶粒界がかすかに見えてくる程度にきわめて弱くエッチングしてからチオ硫酸ナトリウム、クエン酸、酢酸鉛よりなる sulphide indicator で処理すると (以下 S.I 処理と略記する) Te は黄金色を呈し、地は紫色ないし青色になるので容易に観察できることがわかつた。ただこの場合、この試薬は本来が硫化物介在物の確認用であるため、この両者の区別はその形状に頼らざるを得ないという欠点はあるが、Te の簡易識別法としては十分な

Table 4. Results of X-ray diffraction analysis of the extracted free tellurium and commercial tellurium powder.

The extract*		Te powder**		ASTM (Te)	
<i>d</i> Å	<i>I</i> obs.	<i>d</i> Å	<i>I</i> obs.	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁
3.87	W	3.87	M	3.86	20
3.22	V S	3.24	V S	3.23	100
2.34	S	2.35	S	2.351	37
2.22	M	2.23	M	2.228	31
2.09	W	2.09	W	2.087	11
1.96	W	1.97	W	1.98	8
1.83	M	1.83	M	1.835	20
1.61	W	1.62	M	1.616	12
1.47	M	1.48	M	1.47	13

* Extracted from sample A, B, D, E, G and H by the electrolysis.
 ** commercial tellurium powder.

方法である。この方法での実際例と XMA での確認結果を Photo. 2 に示す。いくつかの MnTe について XMA により組成分析をおこなつたが、Mn と Te の結合割合はすべてほぼ 1:1 であり、硫化物系介在物の場合にみられるような複合化合物、たとえば (Fe, Mn) Te というようなものは認められなかつた。

free Te……試料 A, B, D, E, G, H の電解残渣の X 線回折により確認した。結果を Table 4 に示す。ま

た MnTe に用いた S.I 処理法が free Te にも応用できることがわかった。

以上鋼中 Te の 4 つの存在形態を確認した。

なお 100 kV 電子顕微鏡 (日本電子製 JEM 6 A 型) による観察時につきのような現象を認めた。すなわち出力およびビーム電流をそれぞれ 80 kV, 46 μ A に設定し、収束レンズ電流を変化させたところ、市販の金属 Te は 30 mA で分解をはじめ、34 mA では完全に分解してしまつた。また Photo. 1 の ϵ -FeTe_{1.9} は 36 mA で、合成 β -FeTe_{0.9} は 40 mA でそれぞれ徐々に分解 (変形) をはじめた。

2.3 マトリックスからの分離

2.2 で確認したそれぞれの形態の Te 化合物または Te を別々に定量する方法を確立するため、合成 Te 化合物と溶製鋼を用いて種々処理法について検討した。

(a) ヨウ素メタノール溶解法

この溶解法での不溶解残渣中から Te は検出されなかつた。ただ市販の金属 Te の場合のみ若干の TeO₂ を認めたが、これは B. S. EVANS の報告⁹⁾にあるように、Te がヨウ素に酸化されてできたものとも思われる。

(b) 冷硝酸溶解法

合成した FeS, MnS の冷硝酸に対する挙動については山田らの報告⁴⁾があり、その中では FeS は冷硝酸に対してかなり安定であることが指摘されている。S と同属である Te についても同様な結果を期待し、試料 C と市販の金属 Te を用いて検討したが、定量値が大きく変動し、好結果は得られなかつた。

(c) 塩酸溶解法

室温にて塩酸で溶解する方法を検討した。

合成 MnTe……20mg について種々の濃度の塩酸で溶解し不溶解残渣中の Mn を定量したが、いずれの濃度の場合も Mn は検出されなかつた (Fig. 1 (a) 参照)。

合成 β -FeTe_{0.9}……10mg について不溶解残渣中の Fe を定量した。定量はチオシアン酸塩吸光光度法によつておこない、残渣中から定量したこの Fe を insol Fe として試料はかりとり量に対する割合をもつて Fig. 1 (b) に示した。なおこの合成 β -FeTe_{0.9} 中には過剰または未反応の鉄と金属 Te が含まれているため、定量結果は正しい意味での回収率を示してはいない。

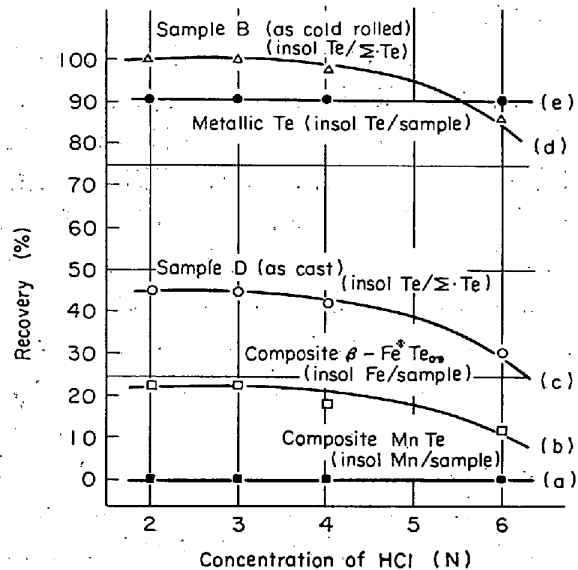
溶製鋼 (鋼塊) ……試料 D の鋼塊から切り出した試料について合成物と同様に操作し、不溶解残渣中の Te を定量した。この Te を insol Te として全 Te 量 (以下 Σ -Te で表示する) に対する割合をもつて Fig. 1 (c) に示した。

溶製鋼 (冷延材) ……試料 B について冷延後 700°C で

10 hr 焼鈍した材料を同様に処理し、残渣中の Te を定量した (Fig. 1 (d) 参照)。

free Te……市販の金属 Te 10mg について同様に操作し、残渣中の Te を定量した。なお溶解にあつては溶製鋼などと同じ条件にするため、純鉄 0.5 g を加えて溶解し、定量結果は金属 Te 10mg に対する割合をもつて Fig. 1 (e) に示した。

Fig. 1 の結果から塩酸濃度が 3 規定以下では insol Te と insol Fe の値がともにほぼ一定値を示していることがわかる。しかしこの曲線からみて 3 規定以下の塩酸濃度でも長時間の浸漬では低値を示す可能性も考えられるので、合成 β -FeTe_{0.9} 20mg に塩酸 (1+4) 50 ml を加えて β -FeTe_{0.9} の浸漬時間による影響を調べた。結果を Fig. 2 に示したが 20 hr の浸漬では若干ながら低値を示す傾向がみられることから、試料の溶解はできるだけ少量を手早く処理する必要があることがわかつた。なお Fig. 1 に示した溶製鋼の実験では 0.5 g の試料を



* Recovery is not strictly indicated, being the unreacted iron and tellurium contained.

Fig. 1. Effect of HCl concentration on recovery of Te compounds.

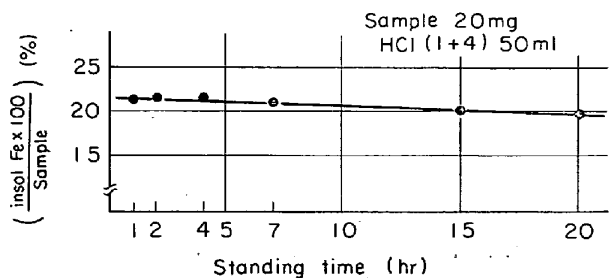


Fig. 2. Effect of standing time on recovery of β -FeTe_{0.9}.

2 規定塩酸 50 ml で溶解するのに約 6 hr を要した。

Fig. 1 において市販の金属 Te については 6 規定塩酸においても安定であることを示したが、さらに 12 規定塩酸に対しても安定であることがその後の実験でわかった。また不溶解残渣中の Te を insol Te と表示したが、これは $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ と free Te を含むものであり、状態分析をおこなう場合は当然のことながらこの両者の分離が必要となる。そこでこの両者の分別定量を試み、溶製鋼 B, D についても 6 規定以上の塩酸溶解について検討したが、定量値が一定せずに大きなバラツキを示し、この両者の分別定量はできなかつた。結局 2~3 規定塩酸での不溶解残渣中の Fe と Te を定量し、計算によつて free Te と $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ を求めることとした。

つぎに MnTe としての Te (sol Te) を定量する方法について検討した。Σ·Te を定量するとき試料の溶解時に酸化剤が存在しないと定量値が低値を示すことについてはすでに報告したが¹⁾、この理由を明らかにするため Fig. 3 に示した装置を用いて合成 MnTe について実験をおこなつた。

セラフィルターをつけたろ過器に一定量の試料を入れ窒素ガスで十分に空気を置換してから塩酸 (1+3) をろ過器に流し入れ、アスピレーターで吸引しながらろ過器内の液量が一定のレベルを保つように調節した。分解反応の終了後ガス吸収ビン、吸引ビンおよびろ過器の不溶解残渣中の Mn と Te をそれぞれ分析した。なお吸引ビン内のろ液に若干の濁りを認めたので、これをろ過して沈殿物についても分析をおこなつた。その結果、ガス吸収ビン 3 から Te が多量に検出されたが Mn はまったく検出されなかつた (吸引ビン 4 は分析せず)。また吸引ビンのろ液からは多量の Mn と少量の Te が検出され、沈殿物からは Te のみが検出された。そしてろ過器にはかりとつた試料について、この実験の前後の

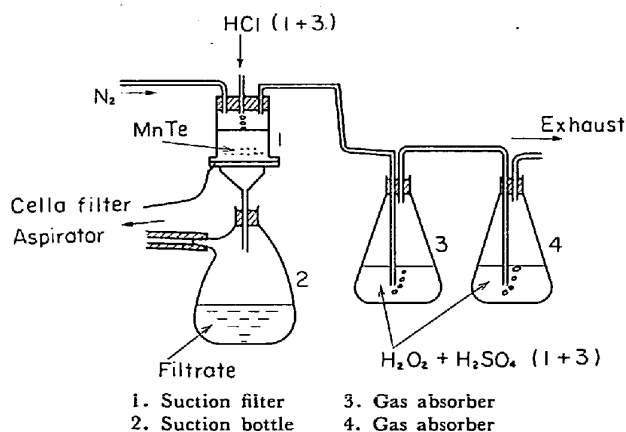


Fig. 3. Examination of decomposition of MnTe by HCl.

Te量の差を sol Te としてこれらろ液およびろ液中の沈殿物中の Te の sol Te に対する割合を求めると、

ろ液中に溶解しているもの 0.15%
ろ液中に沈殿物として 0.32%

となり、99.5% 以上がガスとなつていことがわかつた。したがつて MnTe を定量する場合、insol Te をろ別した溶液からの Te の定量はまったく不可能であることがわかつた。

2.4 鋼中 Te の状態分析法

以上種々溶解法についての検討結果から、鋼中の Te 状態分析法として以下のように室温での塩酸溶解法を確立した。

(1) 試料 (切削粉 0.2~1 g) を 50 ml ビーカーにはかりとり塩酸 (1+4) 50 ml を加え室温にて静置溶解する。

(2) 地鉄の溶解を磁石で確認後直ちにセラフィルター (mittel) を用いて吸引ろ過する。不溶解残渣は初め塩酸 (1+5) で 3~4 回洗浄し、続いて水で 4~5 回洗浄する。

(3) 残渣はセラフィルターごと元のビーカーに移し 15% 過酸化水素水 5 ml, 硫酸 (1+3) 15 ml を加えて煮沸し、残渣を溶解する。この場合セラフィルターは溶解しないがただ破壊されて原形を残さない程度まで分解する。

(4) ロ紙 5B を用いて 50 ml メスフラスコにろ過し、水で洗浄して一定容量にする。これを母液とする。

(5) 母液より 25 ml を正確に分取して 100 ml ビーカーに入れ、これを Te 定量用とする。これに鉄溶液 (Fe^{+3} 20mg/1 ml ; 2N- H_2SO_4) 10 ml を加えて煮沸し、過酸化水素を分解してから水冷後 50 ml メスフラスコに洗い移し、水で一定容量にする。以下ビスマチオール II 吸光光度法¹⁾により Te を定量する。これを insol Te とする。

(6) 母液より 20 ml を正確に分取し、N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン法⁵⁾によつて Fe を定量する。

(7) 次式によつて free Te と $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ を算出する。

$$\text{Te as } \beta\text{-FeTe}_{0.9} = \text{Fe} \times 2.056$$

$$\text{free Te} = \text{insol Te} - \text{Te as } \beta\text{-FeTe}_{0.9}$$

(8) 別に Σ·Te を定量し、insol Te との差をもつて MnTe とする。すなわち $\text{Te as MnTe} = \Sigma \cdot \text{Te} - \text{insol Te}$

以上の方法にしたがつて Table 3 の試料 (as cast) を分析し、Table 5 に示す結果を得た。

Table 5. Phase analytical result.

Sample*	Sol Te		Insol Te		ΣTe
	Te as MnTe	Te as β-FeTe _{0.9}	Te as β-FeTe _{0.9}	free Te	
A	0.014%	0 %	0.004%	0.018%	
B	0.039	0	0.012	0.051	
C	0.063	0.032	0.011	0.106	
D	0.063	0.019	0.032	0.114	
E	0.050	0.005	0.035	0.090	
F	0.21	0.23	0.01	0.45	
G	0.24	0.08	0.16	0.48	
H	0.18	0.01	0.10	0.26	

* As cast

2.5 鋼中での Te の挙動について

試料AとBを用いて種々熱処理をおこない、その各工程での状態分析をおこない MnTe 量を Fig. 4 に示した。この結果熱延後空冷したものと急冷したものと間に MnTe 量に差がみられるが、これは溶態化により MnTe が減少したものと思われる。なお各工程での不溶解残渣を X線回折したところ、すべて free Te のみが同定された。

また Table 5 の分析結果について sol Te に着目し、sol Te の insol Te に対する比を求めて鋼中の C% と対比させると Fig. 5 が得られる。これから鋼中において Te が MnTe となる割合は C 含有量に比例して増加することがわかる。なお Table 5 の試料 C, D, E または

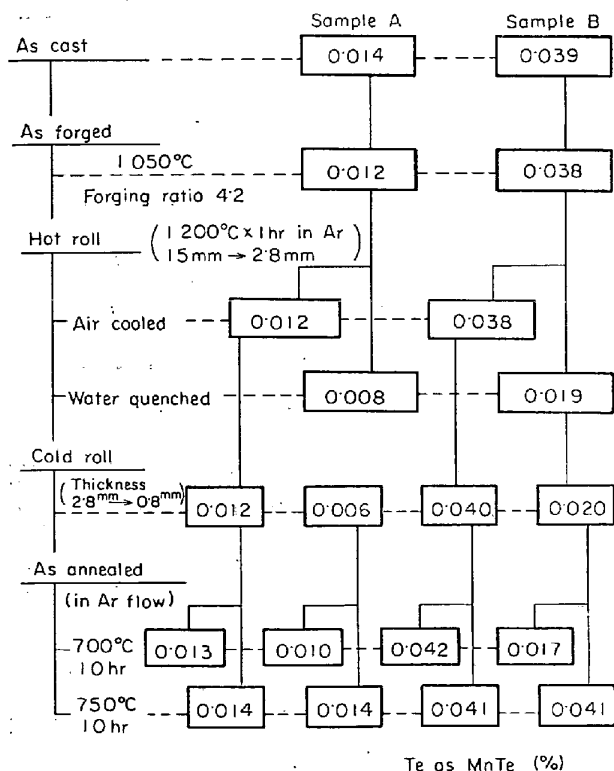


Fig. 4. MnTe on a series of heat treatment.

F, G, H の結果を比較すると Mn 含有量には必ずしも比例していない。

MnTe は鋼塊中においては Photo. 2 (b) に示すように丸粒状で観察され、20μあるいはそれ以上のものも存在する。一方冷延材についてみると、Photo. 3 に示すように圧延後も硫化物のように延伸したものは認められ

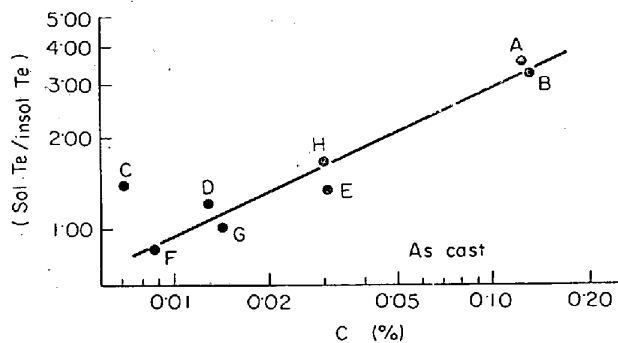


Fig. 5. Relationship between the ratio sol Te/ insol Te and carbon content of steel.



Photo. 3. Electron micrograph of MnTe found in cold-rolled sample B. (extraction carbon replica).

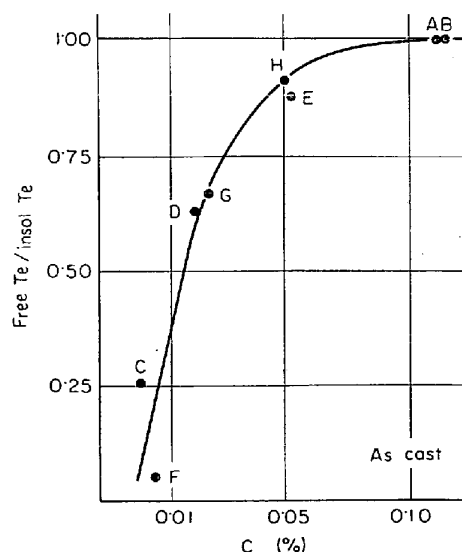


Fig. 6. Existence ratio of free Te in insol Te.

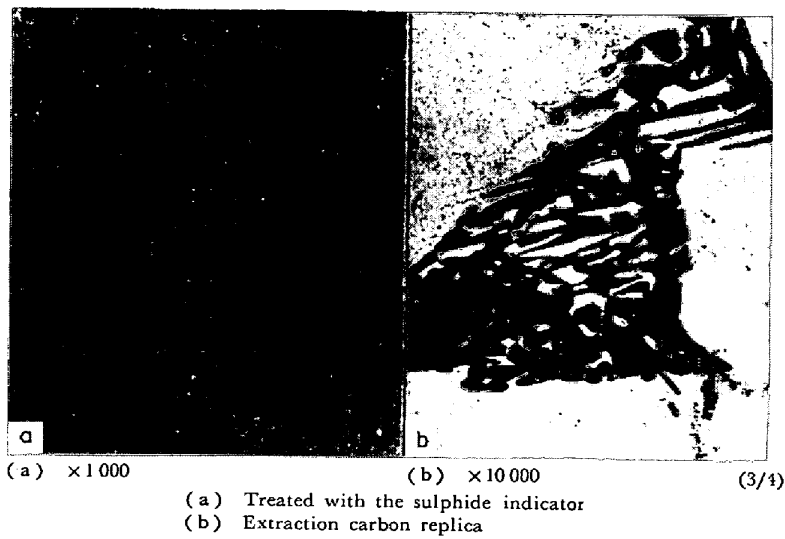


Photo. 4. Micrograph (a) and electron micrograph (b) of free Te found in cold-rolled sample B.

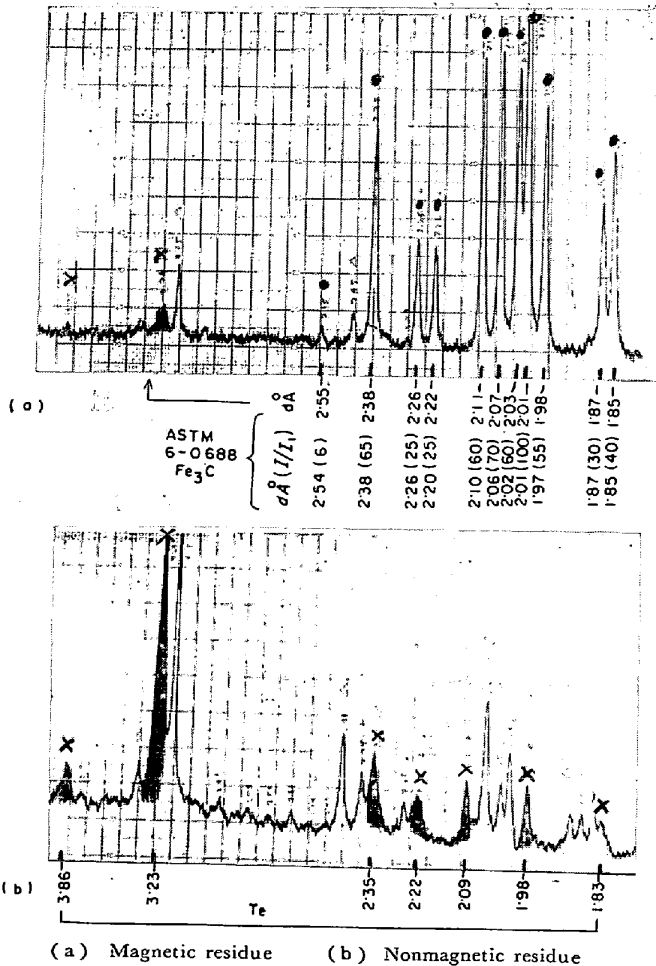


Photo. 5. Result of X-ray diffraction analysis of the extracted residue from sample B by the electrolysis.

ず、丸粒状ないし卵形となつて結晶粒界に析出しており、しかもその粒径も小さくなつており、 1μ 以上のものは観察されなかつた。

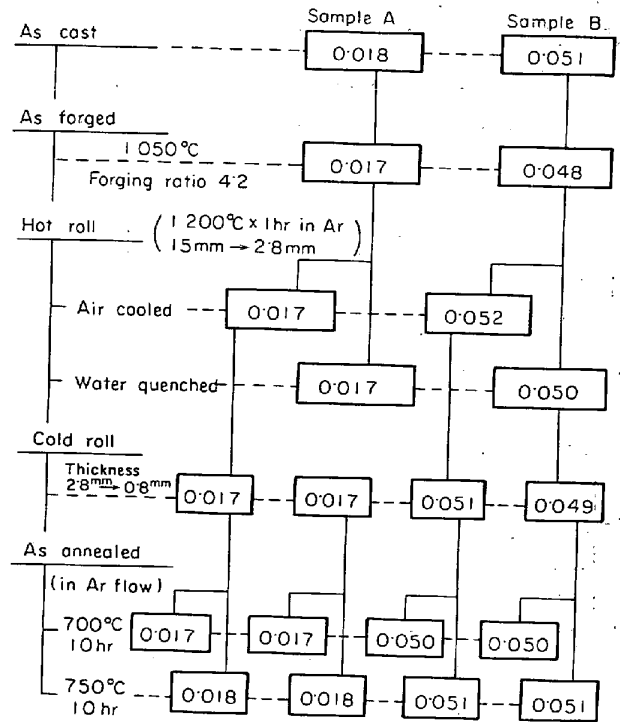


Fig. 7. Analytical result of total tellurium on a series of heat treatment.

つぎに Table 5 の分析結果について insol Te に着目し、free Te の insol Te に対する割合を求め、鋼中の C% に対比させると Fig. 6 が得られ、C 量の増加とともに insol Te 中の free Te の占める割合が増加していることがわかる。

試料 B の冷延材についてその研磨面を観察すると、free Te は Photo. 4 (a) に示すようにパーライト組織上に析出していることがわかる。この Photo. 4 (a) は S.I 処理をしたものであるが、この試料をカーボン蒸着

し、中性電解液による電解研磨によつて得た抽出レプリカの電顕写真を Photo. 4 (b) に示した。

さらにこの試料からの電解残渣を磁気分離により磁性部分と非磁性部分とに分け、それぞれについて X 線回折すると Photo. 5 に示すように Fe_3C の回折線に移動は認められず、また Fe_3C と Te の回折線が完全に分かれている。したがつて Fe_3C 中への Te の溶解は認められなかつた。

Te は一般的に種々熱処理を受けると鋼中から逸散するように考えられているが、Fig. 4 に示した各工程について $\Sigma \cdot \text{Te}$ を定量した結果からは鋼中からの Te の逸散は認められなかつた (Fig. 7 参照)。

3. 考 察

3.1 鋼中での Te の存在形態について

Te は鋼中において Te 化合物を作ることよく知られてはいるが、それらの鋼中での存在形態を詳細に報告しているものはこれまでほとんど見あたらない。ただ $\text{Fe}-\text{Te}$ 2 元系については J. VIHAVDE らの報告⁶⁾があり、その中で β 相 ($\text{FeTe}_{0.9}$)、 γ 相 ($\text{FeTe}_{1.1}$)、 δ 相 ($\text{FeTe}_{1.4 \sim 1.5}$) および ϵ 相 ($\text{FeTe}_{1.9 \sim 2.1}$) を合成し、X 線回折により確認している。また $\text{Mn}-\text{Te}$ 2 元系については GREENWALD⁷⁾、FURBERG⁸⁾ らが MnTe と MnTe_2 を合成し、同様に確認している。今回われわれは溶製鋼試料について検討し、つぎの形態を確認した。

(1) $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ ……この析出物は合成したものが強い異方性を示しているのに反し、鋼中から分離したものは ASTM カードとよく一致している (Table 1 参照)。

(2) $\epsilon\text{-FeTe}_{1.9}$ ……この析出物は試料 F の電解残渣を電子顕微鏡で観察中にその特異な形状のために確認されたものであるが、他の試料の残渣中には存在しなかつたことから低 C、高 Te 含有鋼にのみわずかに析出するものと推測される (Photo. 1 参照)。

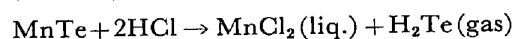
(3) MnTe ……鋼塊中には 20μ 以上の大きな MnTe が析出しており、これらは E. BERAHA の報告している sulphide indicator²⁾ の処理により容易に光学顕微鏡で観察できることがわかつた。この処理法により MnTe の他に $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ なども確認できるものと思われるが、光学顕微鏡で観察できる介在物、あるいは析出物はせいぜい 5μ 程度であり、一方 $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ は大きいものでも 3μ 程度しかなかつたので、実質的には確認できないことになる。また硫化物系介在物にみられるような複合化合物は認められなかつたが、これは $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ は tetragonal であり、 $\epsilon\text{-FeTe}_{1.9}$ は orthorhombic であり、一方 MnTe は hexagonal であつておのおの結晶形が相違するとい

うことに起因するものと推測される。Table 5 において試料 C および F では Te as MnTe から算出した Mn 量が試料中の全 Mn 量を上まわつているが、これは電解残渣の X 線回折結果から判断して、 MnTe_2 の明確な同定はできなかつたけれども、 Te as MnTe の一部が Te as MnTe_2 として存在していることに起因しているものと考えられる。

(4) free Te …… Te は本来鋼中において化合物の形で存在すると考えられていたが今回の検討で free の Te を確認した。

3.2 状態分析法について

MnTe が希塩酸に対して非常に不安定であるが、 $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ および free Te がかなり安定であるということがわかり、鋼中 Te の状態分析が可能となつた。すなわち 2~3 規定塩酸での室温溶解により sol Te と insol Te に分けることができる。この場合 MnTe のみが sol Te となるが、分解反応は



となるため MnTe は直接定量できず、 $\Sigma \cdot \text{Te}$ と insol Te との差をもつて表わすこととした。また $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ と free Te は insol Te として不溶解残渣中に残るので、この中の Fe と Te を定量し計算によつて求める。この場合 $\epsilon\text{-FeTe}_{1.9}$ の存在が問題となるが、今回の検討では Te 含有量 0.45% の試料にのみわずかに析出していたことから、 Te 0.1% 以下の鋼の状態分析では考慮する必要がないものと判断される。また不溶解残渣中に $\beta\text{-FeTe}_{0.9}$ 以外の Fe 化合物が存在する場合は本法をそのまま適用できないが、この場合でも何らかの予備処理によつて除去するか、または別途定量して補正することにより可能となるであろう。今回の検討に用いた試料ではそのような Fe 化合物は不溶解残渣中にはほとんど検出されなかつた。

3.3 鋼中での Te の挙動について

鋼に Te を添加した場合の効果を述べている報告は種々みられるが、鋼中での Te の存在状態や存在位置あるいは析出物の量的関係において述べている報告は見あたらない。今回の検討でわれわれはつぎのことを明らかにした。

(1) 鋼中において Te は主として MnTe として存在しており、この割合は鋼中 C% の増加とともに増加する (Fig. 5)。

(2) この MnTe は 1200°C では溶態化されるが 750°C の加熱で再び析出してくる (Fig. 4)。

(3) MnTe は鋼塊中では粒状で観察されるが、圧延後も粒状または卵形状で結晶粒界に存在しており、しか

も 1μ 以上の大きなものは観察されなかつた (Photo. 2, Photo. 3).

(4) insol Te 中に free Te の占める割合は鋼中 C% の増加とともに増加する (Fig. 6).

(5) 試料 B の冷延材についてその研磨面を観察すると, free Te はパーライト組織上に析出していることがわかる. これは一見セメントタイトに固溶しているようにみうけられるが, この試料の電解分離残渣を磁選し X 線回折した結果から Fe_3C への Te の溶解はないことを確認した. これらの事実から, Te は高温時に共晶鋼に溶解するが, 常温ではフェライトおよびセメントタイトには溶解しないため, 温度の低下とともにパーライト組織上に析出してくるものと推測される (Photo. 4, Photo. 5).

(6) 鋼中 Te は一連の熱処理を経ても逸散しないことがわかつた (Fig. 7).

文 献

- 1) 川村, 伊藤, 田辺: 分析化学, 19(1970)6, p. 824
- 2) E. BERAHA: JISI, 202 (1964) 8, p. 696
- 3) B. S. EVANS: Analyst, 63 (1938), p. 875
- 4) 川村, 渡辺, 山田: 金属学会第 67 回秋期講演大会講演概要, (1970) 10, p. 180
- 5) 富岡, 青木: 分析化学, 13 (1964) 10, p. 1024
- 6) J. VIHAVDE: Acta. Chem. Scand., 8 (1954), p. 1927
- 7) GREENWALD: Acta. Cryst., 6 (1953), p. 396
- 8) S. FURBERG: Acta. Chem. Scand., 7 (1953), p. 693