

研究速報

UDC 543.062-3 : 546.76'261-3 : 669.141.241.4-122.4-415 : 669.15'26-194.2

低クロム含有リムド鋼中のクロム化合物の形態について*

川村和郎**・伊藤英明**・大坪孝至**・田辺富夫**

On the Formes of Chromium Compounds in Rimmed Steel with Low Chromium Content

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

Synopsis:

An investigation has been made of the forms of chromium compounds in hot-rolled rimmed steel sheets containing 0.02~0.1% Cr.

The results observed are summarized as follows:

(1) Besides chromium in solid solution, chromium was identified both in oxide, $(\text{FeMn})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, which is coarse particle, and sulfide, $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$, which is fine particle, and no chromium and carbide and nitride were found.

(2) The amount of $(\text{FeMn})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ increases in proportion to the increase in total Cr content while the amount of $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ is determined mainly by sulfur content regardless of chromium content.

(Received Nov. 17, 1972)

1. 結 言

鋼中でのクロム系析出物としては炭化物, 酸化物, 窒化物および硫化物などがあり, これらのうち炭化物についてはクロムが有力な炭化物形成元素ということで比較的クロム添加量の多い鋼種についてはステンレス鋼に至るまでの広範囲にわたって研究がなされており, これらに関する報告も数多くみられる. いっぽう 0.1% 以下の低クロム鋼についての報告に関しては, 炭化物以外のものも含めてほとんどみあたらない³⁾. 今回著者らはこの低炭素低クロムからなるリムド鋼熱延薄鋼板中のクロムについて, その鋼中に存在する化学種, 形状およびその分離法などについて検討したので以下に報告する.

2. 実験方法

2.1 供試料

供試料は Table 1 に示したクロム量を種々変えた 4 種類で 2.3 mm 厚に圧延したリムド鋼板を用いた.

Table 1. Chemical composition of samples (%).

	Cr	C	S	O	
No 1	0.022	0.045	0.015	0.019	Si <0.01
No 2	0.059	0.031	0.011	0.027	Mn 0.30
No 3	0.077	0.036	0.015	0.028	N 0.0025
No 4	0.12	0.039	0.012	0.050	Al 0.006

2.2 析出物の分離法

電解法……5% クエン酸ナトリウム, 1% 臭化カリウムから成る中性電解液による定電流電解 (10mA/cm²)

沃素メタノール溶解法……14% 沃素メタノール溶液による室温溶解

過塩素酸溶解法……10% 過塩素酸による 60°C 恒温溶解

2.3 分離残渣の定量法

分離残渣を硝酸, 硫酸, リン酸から成る混酸で加熱分解し, これより一定量を分取してそれぞれつぎの方法により定量した.

Cr……ジフェニルカルバジット吸光光度法

Fe……nベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン吸光光度法

Mn……過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法

S……電気伝導度測定法 (Wösthoff 製装置による)

3. 実験結果

3.1 析出物の分離

Table 1 の試料について電解法, 沃素メタノール溶解法および過塩素酸溶解法でそれぞれ処理し, 不溶解残渣中のクロム量を定量して Table 2 に示した.

* 昭和47年11月17日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

Table 2. Analytical results of chromium in the residues separated by various dissolution methods (%).

	No 1	No 2	No 3	No 4
Electrolysis	0.001	0.005	0.013	0.051
I ₂ -CH ₃ OH	0.002	0.007	0.014	0.051
10% HClO ₄	0.001	0.007	0.014	0.051

析出物の分離法を検討する場合、一般に電解法を基準にするという考え方がとられており、クロム系析出物についてもこの考え方が十分適用しうるものと思われる。したがって Table 2 の結果で各溶解法の間には差異がみられないことから、クロム系析出物はすべて分離されていると判断される。そこで以下過塩素酸溶解法により Table 1 の試料を処理することとした。なおこの方法によればクロム系析出物以外のもの、たとえば MnS などが除去されるという利点がある。この方法により試料を処理し、その不溶解残渣中の Fe, Mn, Cr および S を定量して Fig. 1 を得た。Fig. 1 は試料中のクロム量と不溶解残渣中の各元素についての定量値を対比させたものである。なお同様に処理して得た不溶解残渣中の窒素を定量したが、いずれの試料からも検出されなかつた。

3.2 析出物の同定

過塩素酸溶解法による不溶解残渣を X 線回折したところ、Table 3 に示すようなスピネル構造のパターンが得られた。

Table 3. Results of X-Ray diffraction of the residue separated by dissolution with perchloric acid.

X-Ray diffraction		ASTM					
		FeO·Cr ₂ O ₃ *		FeS·Cr ₂ S ₃ **		FeS·Cr ₂ S ₃ ***	
(d Å)	(I obs.)	(d Å)	(I/I ₁)	(d Å)	(I/I ₁)	(d Å)	(I/I ₁)
4.88	M	4.83	(50)				
3.52	W			3.53	(80)	3.54	(40)
						3.35	(40)
2.97	S	2.95	(50)	3.01	(100)	3.02	(100)
2.91	VW					2.91	(20)
2.87	VW			2.87	(40)		
2.53	VS						
2.50	M	2.51	(100)	2.50	(80)	2.51	(60)
2.29	VW			2.29	(40)		
						1.95	(40)
						1.93	(60)
1.91	S	1.91	(75)	1.92	(80)		
1.76	W			1.77	(100)	1.77	(100)
1.70	M	1.71	(25)	1.69	(40)		
1.62	M						
1.61	S	1.61	(75)				
1.49	M	1.49	(75)	1.58	(60)		

* ASTM 4-0759 MoK_α λ=0.70926
 ** ASTM 4-0615 CrK_α λ=2.2909
 *** ASTM 3-1113 FeK_α λ=1.93597

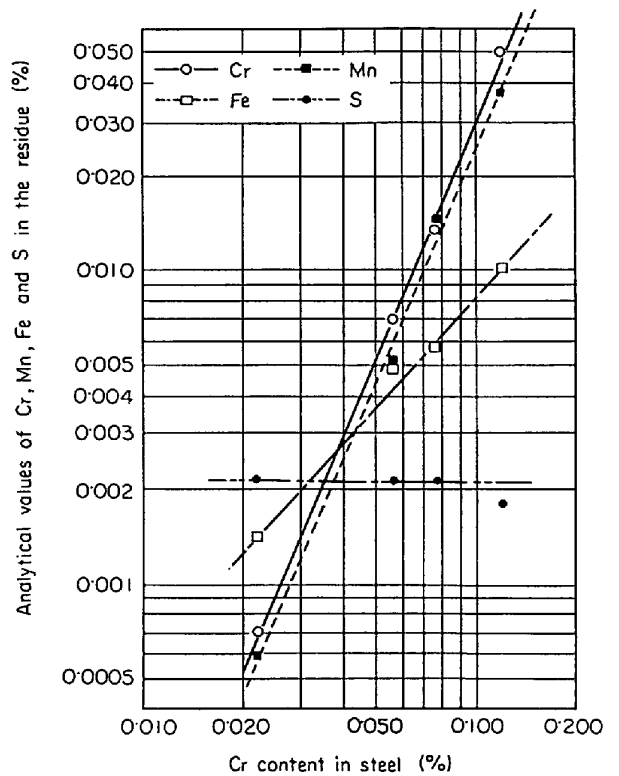
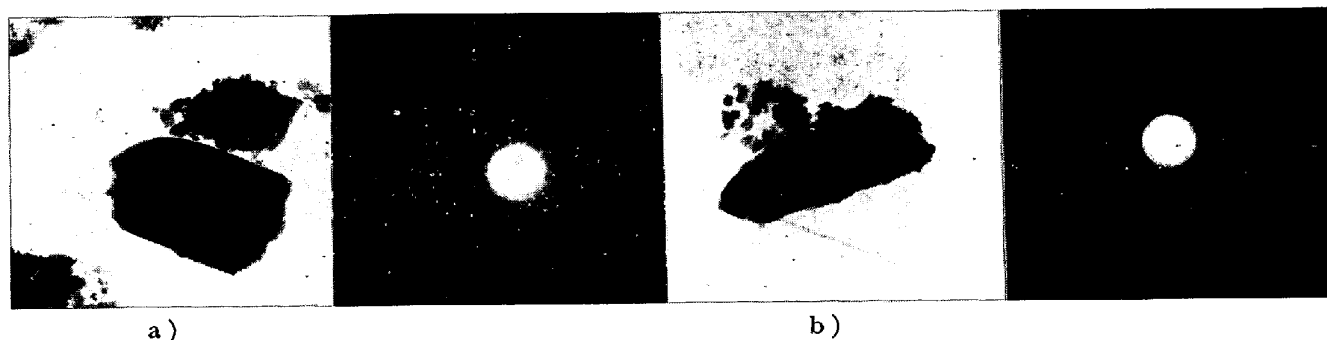


Fig. 1. Analytical results of the residues separated by dissolution with perchloric acid.

いつぼうこの不溶解残渣を電子顕微鏡で観察すると、すべての試料について粒子の大きさが 1μ 以下の微細なもの と 10μ 以上の大きなものとの 2 種類に分けられ、

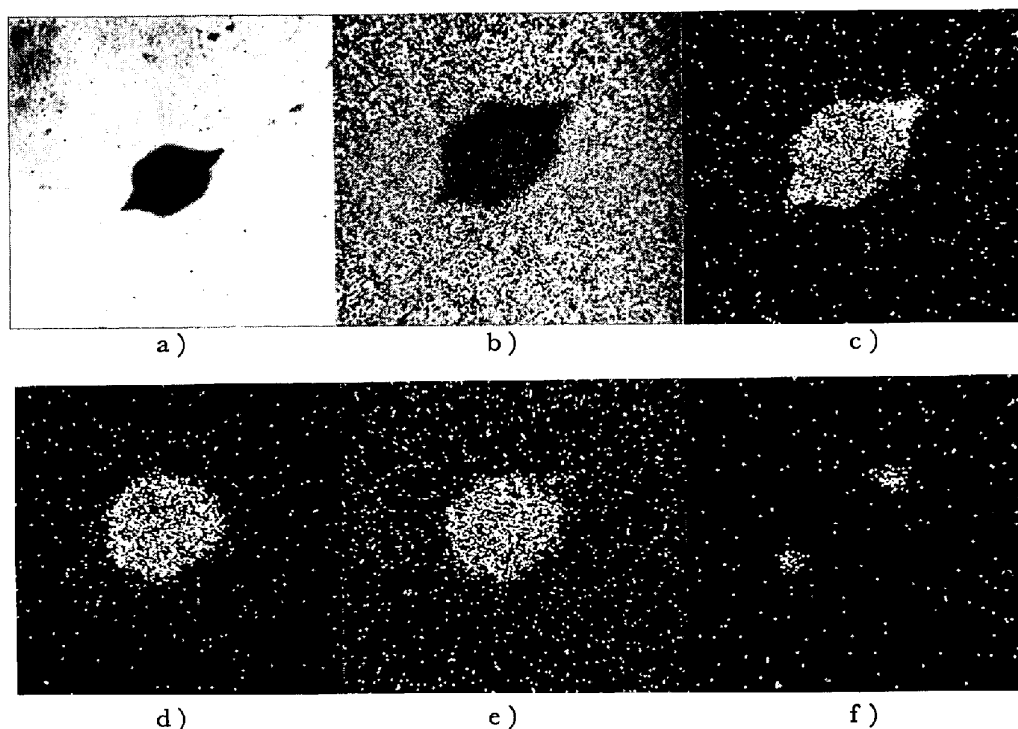


a)

b)

a) separated by dissolution with perchloric acid. ($\times 10\,000$)
 b) separated by electrolysis. ($\times 20\,000$)

Photo. 1. Electron micrographs of $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$.



a)

b)

c)

d)

e)

f)

a) optical micrograph. ($\times 600$)
 b)~f) Images of characteristic X-rays of each elements existing in chromium oxides investigated by XMA.
 b) $\text{FeK}\alpha$ c) $\text{MnK}\alpha$ d) $\text{CrK}\alpha$ e) $\text{O}_2\text{K}\alpha$ and f) $\text{SK}\alpha$.

Photo. 2. Chromium Oxides observed in a cross-section of sample.

この中間のものはほとんどないか、あるいはわずかであった。これらのうち大きいものはすべて電子線回折は不可能であつたが、微細なものについてはその1例をPhoto. 1に示すように $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ であることを確認した。なおこのものは当所の200KV電子顕微鏡では同定しえず、日本電子(株)の1000KV超大型電子顕微鏡にて同定した。また電解残渣の電子線回折からも同様のものを確認したが、硫化物以外のクロム系析出物はなら認められなかつた。

No 2の試料についてその断面を研磨するとPhoto. 2 a)に示したような析出物が多数観察される。これをX線マイクロアナライザーで走査した結果、Photo. 2 b)

~f)に示したように外側が硫化マンガンでおおわれたFe, MnおよびCrから成る酸化物であることがわかつた。

4. 考 察

一般にクロムは鋼中において鉄と固溶しているものと種々の形状および化学種をもつて析出しているものとに区分される。そして析出物としては炭化物、酸化物、窒化物および硫化物などがあつて、これらがその鋼の組成などにより何種類かが同時に析出していると考えられる。今回著者らが検討したリムド鋼熱延薄鋼板ではこれらのうち硫化物と酸化物を確認した。

(1) 電解残渣の電子線回折によりセメンタイトを確認したが、Table 2 で示したようにセメンタイトが分解しないような電解法で分離した残渣中のクロム量と、セメンタイトが分解するような苛酷な条件下での過塩素酸溶解法でのそれとの間に差がなかつたことと、クロム含有量 0.1% 程度の鋼中でのセメンタイト中のクロム濃度はせいぜい 0.5% であるという西沢らの報告¹⁾とを考えると、今回の試料中にはクロムの炭化物はまづたかないか、またたとえセメンタイトに溶解していたとしてもその量は無視しうる程度の量であると考えられる。

(2) 硫化物については電解観察により $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$ を確認した (Photo. 1)。なお CrS についてはその存在を確認できなかつた。また ASTM カード ($\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$) に記載されている測定数値の背景については文献が入手できず、不明である。

(3) 酸化物については X 線回折の結果 (Table 3) と X 線マイクロアナライザーでの結果 (Photo. 2) からマンガンを含んだ鉄クロマイト ($\text{FeMn})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と考えられる。

(4) 柳原らは²⁾ クロムの窒化物 CrN , Cr_2N は 10% 過塩素酸により分離されると報告しており、今回の著者らの分離条件でも、もしこれら窒化物が存在するならば分離されていることになるが、しかし不溶解残渣中から窒素が検出されなかつたこと、および電顕観察でも認められなかつたことから、これら窒化物は存在しないものと判断される。

(5) クロムの酸化物は試料中のクロム量に比例して増加しているが、いつぼうクロムの硫化物はクロム量に

関係なく、硫黄量によつてその析出量がほぼ決まるものと考えられる (Fig. 1)。

(6) 今回の検討により ($\text{Fe} \cdot \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$ を確認したが、これらの量的な把握すなわち状態別定量分析法は確立しなかつた。しかし不溶解残渣中の S 量と Cr 量を定量することにより、おおよその把握は可能となろう。

5. 結 言

リムド鋼熱延薄鋼板中のクロムについて検討し、以下の知見を得た。

- 1) クロムの炭化物および窒化物は認められなかつた
- 2) クロムの酸化物は ($\text{FeMn})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の形で存在し、その大きさは $10 \sim 20 \mu$ であつた。また析出量は鋼中のクロム量に比例して増大する。
- 3) クロムの硫化物は $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$ の形で存在し、その大きさは $1 \sim 2 \mu$ であつた。また析出量は鋼中の硫黄量によつてほぼ決まり、クロム量には関係がないようである。

おわりに超高压電子顕微鏡での回折を快くご承諾下さつた日本電子(株)の田岡氏に心から感謝いたします。

文 献

- 1) 西沢泰二, 佐藤知雄: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 385
- 2) 柳原 正, 俣野宣久, 福田 豊: 日本金属学会誌 27 (1963), p. 152
- 3) 若松茂雄: 鉄鋼協会第 84 回講演大会討論会講演 (討論会講演概要 '72—A140)