

鋼中希土類元素硫化物の分析化学的調査*

川村 和郎**・渡辺 四郎***・鈴木 節雄**

Analytical Chemical Investigation of Sulfide of Rare Earth Elements in Steel

Kazuo KAWAMURA, Shiro WATANABE, and Tokio SUZUKI

Synopsis:

In order to establish a method for phase analysis of rare earth elements in hot rolled steels, the chemical behavior of various compounds of rare earth elements, both synthesized and extracted from the steels, were investigated.

The extraction of compounds of rare earth elements from the steels was carried out well by electrolysis in non-aqueous medium, and the extracts were found by X-ray diffraction to contain sulfide, oxy-sulfide (RE)₂O₂S and/or oxide of rare earth elements.

The procedure for phase analysis of rare earth elements in steel is as follows:

(1) 0.5~2 g of sample is electrolytically decomposed in 600 ml of methyl alcohol containing 5% triethanolamine and 1% tetramethyl ammonium chlorid at a current density of 50mA/cm² under nitrogen atmosphere, and the extracted residue is filtered. (Separation of combined rare earth elements)

(2) Amount of metallic rare earth elements is calculated by subtraction of combined rare earth elements fraction from the amount of total rare earth elements.

(3) The extracted residue is then treated with the 50 ml of I₂-methyl alcohol (10%) at room temperature for 30 min and filtered again. (Separation of oxy-sulfide and oxide of rare earth elements)

(4) Amount of sulfide of rare earth elements fraction is calculated by subtraction of the amount of oxy-sulfide and oxide of rare earth elements fraction from the combined rare earth elements fraction.

The method for phase analysis was applied to several hot rolled steels containing various amount of rare earth elements and sulfur.

The result showed that the anisotropy (C/L) of impact values, the ratio of impact value normal to rolling direction and the one parallel to it under the same condition, is considerably effected by the yielding ratio (r) of sulfide of rare earth elements

$$\left(r = \frac{\text{S as RE sulfide}}{\text{S as (Mn sulfide + RE sulfide)}} \right)$$

The relation was observed to be approximately represented by the formula.

(Received Feb. 9, 1974)

1. 結 言

最近、鋼におよぼす希土類元素（以下 RE と略記）の効果が目されるようになり、とくに sulfide shape control による靱性・加工性の向上¹⁾²⁾³⁾の効果があらためて見直されつつある。

RE は鋼の靱性・加工性改善に効果的であるが、その機構はもとより、その他の鋼の諸性質におよぼす効果についてもほとんど明白でない。このような点を明らかにし製鋼における RE 利用の意義を把握するためには、

まず鋼中 RE の状態分析法を早急に確立して、RE 析出物の析出挙動を明白にし、さらに鋼におよぼすその影響を確実に確かむ必要があるものと考えられる。

検討実験は RE 添加鋼の圧延材を対象として、RE 析出物の非水溶媒電解法などによる抽出分離および各種試薬による化学的挙動を調査し、RE sulfide を oxy-sulfide

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表
昭和49年2月9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

および oxide より分離することができた。確立した状態分析法で求めた RE sulfide の定量結果と低温時における衝撃値異方性との関係を明らかにし、衝撃特性におよぼす RE の添加効果を定量的に把握することができたので報告する。

2. 実 験

2.1 実験試料

実験に供した鋼の化学組成は Table 1 に示すとおりで、すべて圧延材を用いた。試料 A および B は下注ぎし得た 26 t 程度の鋼塊から高さ方向に上部、中間部、下部に分け、さらに表面から肌部、1/4 深さ、中心部に相当する圧延材を採取した。試料 C は RE sulfide を多く析出させるため Mn の添加量を少なくし、10 kg 真空溶解炉にて溶製したもので、試料 D は固溶 RE の定量法を検討するため RE 添加量を多くし、大気溶解炉にて 10 kg 溶製した。RE の添加合金として試料 A および D にはミッシュメタルを用いその組成は Ce : 48%, La : 30%, Nd : 15%, Pr : 4% であり、また試料 B および C には高 Ce 含有合金を用いその組成は RE : 98.5% (Ce : 94.2%), Fe : 0.7% であつた。

試料の板厚は試料 A が 16 mm で、他は 10 mm である。

2.2 RE 析出物の同定

Table 1 の圧延材に析出する RE 析出物を光学顕微鏡、X線マイクロアナライザーで観察するとともに、電解法で抽出分離した残渣を X線回折し析出物の同定を行なつた。

RE 析出物の光学顕微鏡による観察での代表的な例を Photo. 1 に示す。Photo. 1 (a) は試料 C に析出する球状の Ce sulfide で圧延によつて Mn sulfide のように圧

Table 1. Chemical composition of steel sample examined.

E S	RE*	S	C	Si	Mn	P	N
A-1	0.04	0.005	0.12	0.25	1.5	0.017	0.006
A-2	0.03	0.013					
B	0.01	0.008	0.16	0.26	1.3	0.018	0.003
C	0.06	0.013	0.06	0.20	0.2	0.001	0.003
D	0.15	0.015	0.11	0.20	0.9	0.004	0.006

E : Element (%), S : Sample

* Sampl A-1, A-2 and D.....mischmetal added
Sample B and C.....metallic Ce added

延方向に伸びることはない、(b) は試料 A-1 に析出する群状 oxy-sulfide で鋼塊の中心部から採取した鋼板に多く見られるが、RE 添加量の減少とともにこの傾向は認められなくなる。(C) は矢印の角状析出物が oxide でほとんどに Al_2O_3 を含んでいる。

これらの析出物について X線マイクロアナライザーで分析したので、その結果を Photo. 2 に示す。Photo. 2 (1) は試料 B の球状 Ce sulfide を分析したもので、下方に Al_2O_3 を含む角状 oxide が見られる。(2) は試料 A-1 の群状をなす oxy-sulfide であるが、この分析においてミッシュメタルを添加した鋼の析出物中の RE の Ce %, La %, Nd % および Pr % の比はミッシュメタル中のそれにほぼ等しいことがわかつた。(3) は試料 A-2 の角状 oxide で Al_2O_3 を含んでいる。

さらに Table 1 の試料についてトリエタノールアミン系非水溶媒電解法により RE 析出物を抽出分離し、この残渣を X線回折すると RE 添加量の少ない試料 B では RE 析出物を確認できないが、試料 A および D から oxy-sulfide として $(RE)_2O_2S$ を、試料 C から Ce_2O_2S を確認した。しかし、今回の実験では $(RE)_2O_2S_2$ 型の

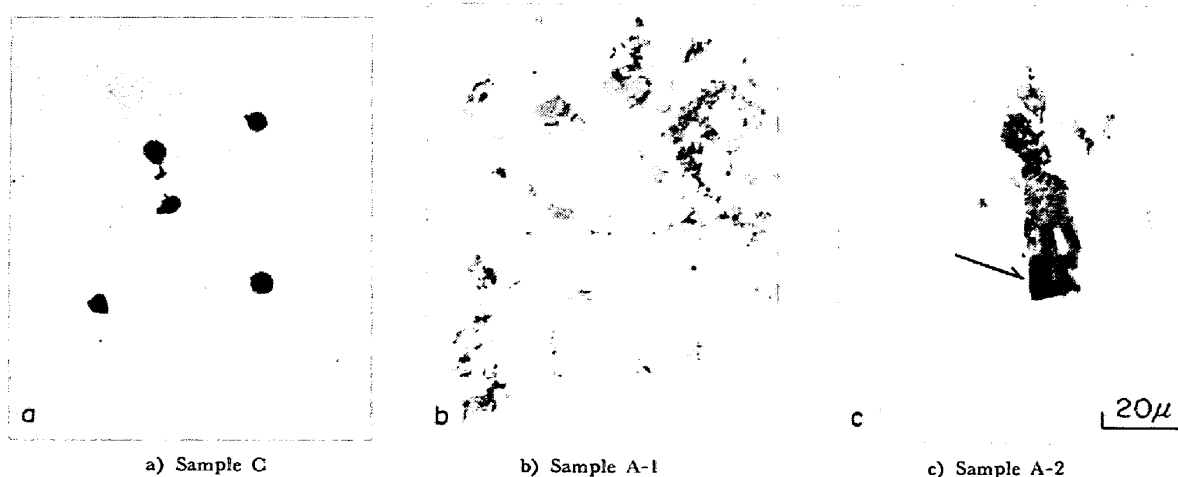
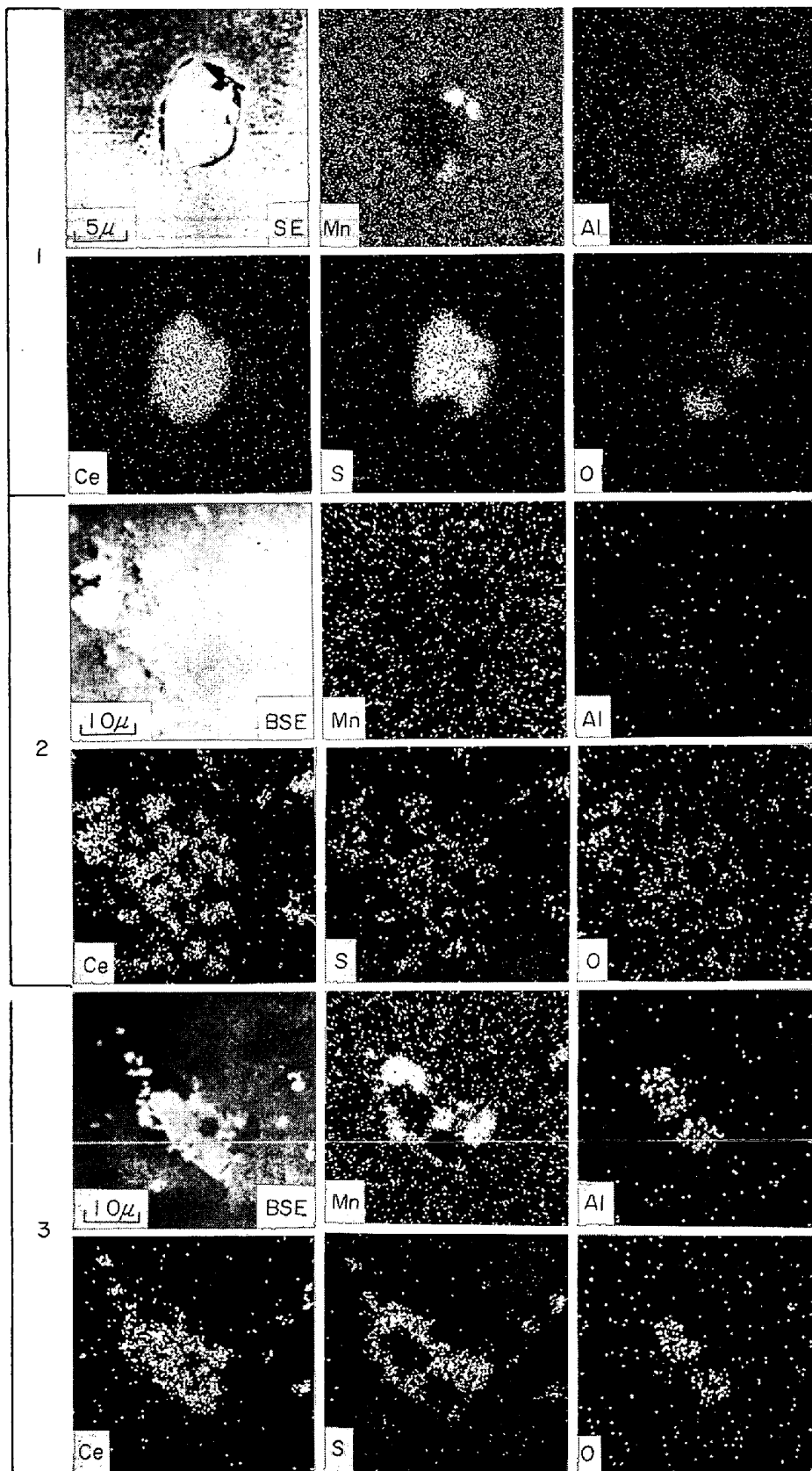


Photo. 1. Optical micrograph of rare earth compounds observed.



1) Sample B

2) Sample A-1

3) Sample A-2

SE=Secondarily electron image

BES=Back scattered electron

Photo. 2. Characteristic X-ray scanning image of rare earth compounds found in steel sample.

oxy-sulfide はまったく認められなかつた。試料 D から oxide として (RE) AlO_3 を認めたが、他の試料からは oxide は見られなかつた。また sulfide は試料 C からのみ認められ、回折線が弱いためはつきりしないが ASTM カードの CeS とほぼ一致した。

2.3 RE の分析方法

鋼中 RE の分析方法としては昭和 46 年 7 月に学振法に決定されたアルセナゾ I 吸光光度法⁴⁾を用いた。この方法は試料を硫酸 (1+5) で加熱溶解後、RE を弗化水素酸を用いて沈でん分離し、この残渣を硫酸および硝酸で分解してアルセナゾ I 溶液で発色し定量する方法である。

抽出分離した残渣については、残渣をピロ硫酸カリウムで融解後、融解物を硫酸 (1+5) に加温抽出して弗化物分離を行ない、以下学振法に従って RE を定量した。

2.4 RE 析出物の抽出分離法の検討

鋼中の RE は sulfide, oxy-sulfide および oxide として析出しており、この析出物の抽出分離法に塩酸 (1+1) 溶解法、硫酸 (1+5) 溶解法、冷硝酸溶解法⁵⁾、沃素メチルアルコール (10%) 溶解法、15% クエン酸ナトリウム-30% クエン酸-1.2% 臭化カリウム電解液電解法 (pH 3)⁶⁾、5% クエン酸ナトリウム-2% 臭化カリウム-1% チオシアン酸カリウム電解液電解法 (pH 8)⁷⁾ および 5% トリエタノールアミン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール電解液電解法⁸⁾ (以下非水溶媒電解法と略記) を検討した。

実験には試料 A-1 の鋼塊の中心部から得たものと、試料 A-2 の鋼塊の肌部から得たものを、さらに sulfide が多く析出している試料 C および固溶 RE が存在している試料 D を用いた。結果を Table 2 に示す。

表から知られるように非水溶媒電解法に比較して他の抽出分離法では低値を示し RE 析出物の抽出分離法として適用できない。クエン酸系電解法でも低値を示すが試料 D の結果から、oxy-sulfide および oxide を多く含む試料には適用できるものと思われる。

さらに非水溶媒電解法の定電流電解について検討し、電流密度 20~100mA/cm² 電解条件を調査した。その結果、どの電解条件でも同じ定量値が得られ、非水溶媒電解液定電流電解法が化学的に不安定といわれる sulfide も定量的に抽出分離することを確認した。しかし電流密度 100mA/cm² の電解条件では電解液の発熱が認められるため、この電解法では電解槽を水冷することにした。

また、この電解法で得た残渣中の硫黄を管状炉燃焼-パラローズアニリン吸光光度法で定量した結果、全 S 量と同じ定量値が得られ、RE sulfide のみならず他の sulfide

Table 2. Analytical results of rare earth element in the extracted residues by various methods (rare earth element %).

Sample	A-1	A-2	C	D
RE (%)	0.042	0.032	0.060	0.153
Method				
MCl (1+1)	0.012	0.018	0.002	0.060
H ₂ SO ₄ (1+5)	0.018	0.020	0.011	0.080
Cold HNO ₃ (1+4) · -5°C	0.026	0.012	0.004	0.085
I ₂ -CH ₃ OH (10%)	0.036	0.012	0.030	0.130
5% Na-citrate, 2% KBr, 1% KCNS electrolysis (PH 8) -300 mV vs. SCE	0.030	0.016	0.035	0.130
15% Na-citrate, 30% citrate, 1.2% KBr electrolysis (PH 3) -300mV vs. SCE	0.034	0.017	0.040	0.135
5% (CH ₂ CH ₂ OH) ₃ N, 1% (CH ₃) ₄ NCl, CH ₃ OH electrolysis +100mV vs. SCE	0.042	0.030	0.060	0.140
5% (CH ₂ CH ₂ OH) ₃ N, 1% (CH ₃) ₄ NCl, CH ₃ OH electrolysis 50 mA/cm ²	0.042	0.031	0.061	0.140

も十分に抽出分離されていることを確認した。

以上の検討実験から、鋼中 RE 析出物の抽出分離法として非水溶媒電解法による電流密度 50mA/cm² の定電流電解を採用した。

非水溶媒電解法の結果から、添加された RE はほとんど析出物となつて固溶 RE はまったく認められず、全 RE がすなわち析出物 RE と考えても今回の添加された RE の範囲では妥当であろう。しかしながら固溶 RE の定量法を検討するための試料 D では非水溶媒電解法で 0.010% 程度の固溶 RE が認められることから、試験的に RE が多量に添加された鋼などに固溶 RE が存在した場合の固溶 RE の定量法として、非水溶媒電解法で析出物の全量を求めたのち全 RE より差し引き、この差を固溶 RE とする方法を確立した。

2.5 硫化物の分離定量法の検討

非水溶媒電解法で得た残渣から目的とする RE sulfide の分離定量法を確立するため予備実験として合成 RE 化合物を用いてその化学的挙動を調査した。sulfide の分解試薬として沃素 (10%)、臭素 (10%)、塩化第二水銀 (3%)、沃化第二水銀 (3%)、硝酸水銀 (10%)、硫酸

Table 3. Chemical behavior of rare earth compounds synthesized.

Reagents	Compounds		Dissolved fraction (%)					
	CeS Ce ₂ S ₃	La ₂ S ₃	Ce ₂ O ₂ S La ₂ O ₂ S ₂	CeO ₂	La ₂ O ₃	MnS FeS	MnO	Fe ₃ C
I ₂ -CH ₃ OH (10%)	87	100	0	0	0	90	0	0
I ₂ -CH ₃ OH (10%) 60°C	95	100	0	0	1	100	21	31
I ₂ -CH ₃ OH (1%)	71	90	0	0	0	80	0	0
Br ₂ -CH ₃ OH (10%)	100	100	40	0	96	100	96	87
Br ₂ -CH ₃ OH (10%) 60°C	100	100	88	0	100	100	100	100
HgCl ₂ -CH ₃ OH (3%)	19	0	0	0	0	100	0	0
HgI ₂ -CH ₃ OH (3%)	0	0	0	0	0	90	0	0
Hg ₂ (NO ₃) ₂ -CH ₃ OH (10%)	19	0	0	0	0	100	0	0
Ag ₂ SO ₄ -CH ₃ OH (0.2%)	33	8	0	0	0	28	0	0
AgNO ₃ -CH ₃ OH (3%)	100	100	0	0	0	100	0	0
AgNO ₃ -CH ₃ OH (1%)	100	100	0	0	0	100	0	0
AgNO ₃ -CH ₃ OH (0.5%)	86	73	0	0	0	59	0	0

銀 (0.2%) および硝酸銀 (1%) のメチルアルコール溶液を 50~100 ml を用い、これに合成試料約 20mg 加え攪拌溶解を 40 min 行なつたのち、残渣をニュークルポアフィルター (0.2 μ) でろ過し、ろ液および残渣よりそれぞれ RE を定量する。結果を Table 3 に示す。

表より知られるように、沃素メチルアルコール (10%) および硝酸銀メチルアルコール (1%, 3%) 溶液処理で

sulfide はほとんど溶解し oxy-sulfide および oxide は溶解しない。しかしながら硝酸銀メチルアルコール溶液処理法は、あとの RE の弗化物分離および定量においてしばしば異常値を与えることがあるので sulfide 分離法としては不適當であつた。この結果から、非水溶媒電解法で得た残渣を沃素メチルアルコール (10%) 溶液で処理することにより sulfide を溶解し、oxy-sulfide と oxide を残渣として残すことができた。これより試料 C および試料 D の電解残渣を沃素メチルアルコール (10%) 溶液で処理後、ろ過して得た不溶解残渣を X 線回折したところ Photo. 3 (a) のように試料 C からは Ce₂O₂S が、(b) の試料 D からは (RE)₂O₂S と (RE)AlO₃ が認められ sulfide はまったく認められなかつた。このことから、sulfide はこの処理法により完全に溶解することを確認した。

2.6 鋼中希土類元素の状態分析法

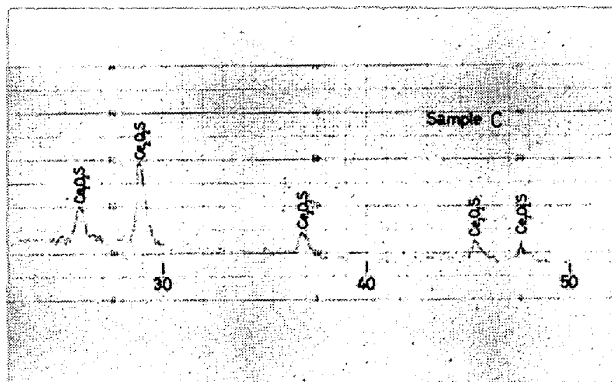
以上の検討結果から確立した鋼中 RE の状態分析法は次のとおりである。

1) 5% トリエタノールアミン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール電解液 600 ml を電解槽に移し水冷しながら窒素ガスにて脱酸素後研磨した電解試料をセットして、電流密度 50mA/cm² の条件で RE 含有量に応じ 0.5~2g 溶解する。電解終了後試料をメチルアルコール中で超音波洗浄器にて残渣を剝離し、電解液とともにニュークルポアフィルター (0.2 μ) を用いて吸引ろ過しメチルアルコールで洗浄する。

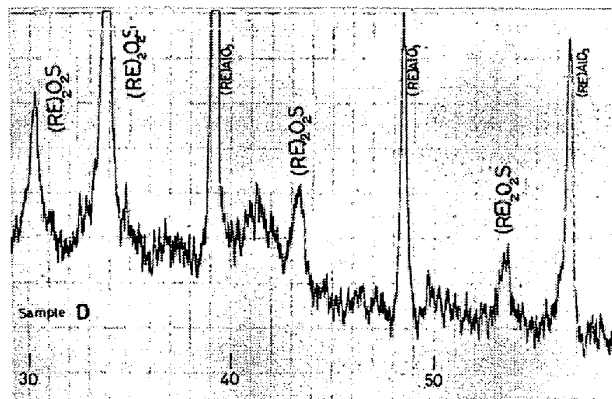
(全 RE 析出物の分離)

2) 残渣を 100 ml の三角フラスコに移し沃素メチルアルコール (10%) 溶液 50 ml を加え、窒素ガスを流しながら 30 min 攪拌後、ニュークルポアフィルター (0.2 μ) を用いて吸引ろ過しメチルアルコールで洗浄する。

(RE の oxy-sulfide および oxide の分離)



a (Cu target)



b (Co target)

Photo. 3. Results of X-ray diffraction of the residue separated by dissolution with I₂ · methyl alcohol (10%).

3) 2)で得た口液に硫酸および硝酸を加えて加熱蒸発し硫酸白煙の処理後、この溶液から Mn を定量する。

(Mn sulfide の定量)

4) 別試料から求めた全 RE 量から 2.6.1) の操作で求めた析出物の量を差し引き固溶 RE 量を求める。

5) 2.6.1) の操作で求めた析出物の RE 量から 2.6.2) の操作で求めた oxy-sulfide および oxide の RE 量を差し引き sulfide の RE 量を求める。

6) 固溶 RE の存在しない試料では sulfide の RE をつぎのように操作して求めてもよい。

試料 1~2 g を沃素メチルアルコール (10%) 溶液で攪拌溶解後、ニュークルポアフィルター (0.2 μ) で吸引口過して得た残渣から求めた oxy-sulfide および oxide の RE 量を全 RE 量より差し引いて求める。

2.7 分析結果

この方法で RE 添加鋼に含有される RE 析出物の状態分析を行なったので Table 4 に示す。表より知られるように固溶 RE, 析出物 RE, sulfide および oxy-sulfide・oxide の分析結果は満足しうる精度であつた。

さらに RE 析出物が熱影響によつて変化をすることも予想されるので、焼準 (900°C × 1hr), 焼入-焼戻 (1 000°C × 1hr, 600°C × 1hr) および焼入 (1 300°C × 2hr) の熱処理をして、RE 析出物の熱に対する挙動を調査するため状態分析を行なった。この結果、どの熱処理材でも RE 析出物の定量値は圧延材とほぼ同じであることから、この程度の熱処理では一般に融点の高い RE 析出物 (CeS などの融点は測定者により必ずしも一致しないが 2 450°C¹¹⁾ と高い) はほとんど影響を受けないのであろう。光学顕微鏡の観察でも熱処理前の析出状態と変わらないが、oxide 系析出物が 1 300°C での焼入で形状が若干干渉しているように見受けられ、また小さくなる傾向にあるようだ。

Table 4. Phase analytical results of the rare earth element containing steels.

E S	Total RE	Soluble RE	Com- bined RE	RE as sulfide	RE as oxy-
					sulfide, oxide
C	0.060	—	0.060	0.030	0.030
			0.062	0.032	0.030
			0.060	0.030	0.030
D	0.153	0.013 0.010 0.010	0.140	0.015	0.125
			0.143	0.013	0.130
			0.143	0.013	0.130

E : Element (%), S : Sample

2.8 衝撃値異方性と希土類元素硫化物の関係

以上の実験結果をもとに、大型鋼塊から得た圧延鋼板について sulfide の状態分析を行ない、RE sulfide の析出量と圧延直角方向 (C 方向) および圧延方向 (L 方向) の衝撃値の比、すなわち衝撃値異方性 (C/L) はどのような関係にあるのか、また RE sulfide 量を知ることによつて衝撃値異方性を予測できるかどうか検討した。

これより試料 A および試料 B について衝撃値を比較すると Table 5 から知られるように鋼塊の肌部から得た鋼板が中心部から得た鋼板よりも圧延直角方向の衝撃値が高く衝撃値異方性は改善されている。これは鋼塊中において RE および O とともに下部ほど高く、さらにその中心部がより高くなっているために、鋼塊中心部に oxy-sulfide および oxide が肌部より多く析出し、これが衝撃特性劣化に影響を与えているものと思われる。

試料 A および試料 B の sulfide の状態分析を行ない -20°C で測定した衝撃値と比較したので代表的な鋼板の例を Table 5 に示す。RE sulfide の分析は 3~6 回行ないその平均値を示した。

衝撃特性に影響を与えるものとして sulfide のほかに

Table 5. Phase analytical results of sulfides and impact values of sample A and B.

Sample	Ingot position*	O (%)	S (%)	RE (%)	RE as sulfide (%)	Mn as sulfide (%)	C/L	vE-20 (kg-m)	
								L**	C***
A-1	M · E	0.0035	0.004	0.035	0.010	0.003	0.88	18.1	15.9
	M · C	0.0045	0.005	0.042	0.006	0.004	0.65	13.8	9.0
A-2	M · E	0.0040	0.013	0.032	0.020	0.013	0.78	13.9	10.8
	M · C	0.0033	0.013	0.030	0.018	0.014	0.81	11.0	8.9
B	M · E	0.0024	0.008	0.018	0.012	0.007	0.71	9.8	7.0
	M · C	0.0028	0.008	0.016	0.007	0.009	0.54	10.6	5.7

* M · E) middle edge M · C) middle center

** L) parallel to rolling direction

*** C) normal to rolling direction

oxy-sulfide があり、析出量が多くなるとともに劣化をもたらすと考えられるため、これに消費される S をつぎの定量法で求めた。

試料 2g を 60°C の沃素メチルアルコール (10%) 溶液 150 ml で溶解することにより Mn sulfide および RE sulfide を分解し、試料の溶解を磁石で確認後ニュークルポアフィルター (0.2 μ) を用いて吸引口過しメチルアルコールで十分に洗浄する。この残渣から oxy-sulfide の S を管状炉燃焼-パラローズアニリン吸光度法にて定量する。

以上の検討結果から、試料 A および試料 B において全 S のうち Mn sulfide および RE sulfide として 80~90% 程度消費され、とくに Mn sulfide に多く消費される傾向にあり、RE sulfide として消費される S 量は全 S のうち最高で約 55% のみで、この RE sulfide としての量が多いほど衝撃特性は改善された。oxy-sulfide として消費される S 量は全 S のうち最高でも約 25% で、平均して 10% 程度であつた。また oxy-sulfide は可塑性がないため圧延で長く伸びることもなく塊状として析出すること、RE 添加量も 0.01% と少ないほど試料 A-1 の鋼塊中心部に析出するような群状 oxy-sulfide はなくなり、S の消費も少ないことから、衝撃特性に与える影響は sulfide に比較して少ないものと判断される。

試料 A-1 は RE 添加量が多い割に RE sulfide の析出量が少なく、oxide 系析出物として多く分析され Photo. 1 (b) のような oxy-sulfide が析出することと一致した。

試料 A-2 では RE sulfide の析出量が RE 添加量の半分以上と多く、S が RE sulfide として消費するために全 S が 0.013% と高い割に Mn sulfide の析出量が減少し、衝撃特性は改善された。

試料 B では Ce sulfide の析出量が多いため S を多く消費するが、これは Ce を添加したからではなく他の RE (La, Nb, Pr など) でも Ce と同じような粒状の sulfide が生成されるので同様の結果が期待できるものと思われる。

3. 考 察

衝撃値異方性 (C/L) は S 含有量、組織、介在物の状況および圧延条件などによつて異なり、とくにもつとも影響を与えるものとして Mn sulfide がある。Mn sulfide の存在は衝撃特性を悪化させ、その析出量と形状とを考慮する必要があり、量については当然多くなるほど割れ発生の確率を高め、同時に伝播を促進する材質劣化をもたらし、また形状についてみると圧延方向に長く伸びた

Mn sulfide はその介在物に直角方向の応力に対して介在物先端に著しい応力集中を生じ割れ発生源としての作用をより強くもつため材質を劣化させる。

このため、これまでは衝撃特性への介在物の影響をみるのに圧延方向に伸びた Mn sulfide の個数や長さを顕微鏡などで測定し、圧延直角方向の衝撃値と比較するのが唯一の手段⁹⁾¹⁰⁾であつた。しかし、われわれはさらに RE sulfide や Mn sulfide の状態分析法を加味することにより、これらの硫化物生成元素の析出量を把握し衝撃値と対比すると同時に、この Mn および RE に sulfide として消費される S 量を求め、これと -20°C での衝撃値異方性との関連を明らかとすることにより、RE 添加効果を評価するための手段とした。

すなわち Re sulfide の S 量が Mn sulfide の S 量に対してどの程度の割合なのか次式で求め、

$$r = \frac{S \text{ as RE sulfide}}{S \text{ as (RE sulfide + Mn sulfide)}} \dots (1) \text{式}$$

RE sulfide の生成比を示す特性値 r が衝撃値異方性とどのような関係にあるのか Fig. 1 および Fig. 2 に示した。板厚 16 mm の試料 A の結果を Fig. 1 に、板厚 10 mm の試料 B の結果を Fig. 2 に示す。 $r=0$ は S のすべてが Mn sulfide として消費され RE sulfide の析出がないことをあらわし、 $r=1$ は S のすべてが RE sulfide として消費され Mn sulfide の析出がないことを示す。

図より RE を添加することによつて無添加材 ($r=0$) に比較して衝撃値異方性はより改善され RE の添加効果が認められる。 r は 0.13 から 0.58 の間に点在し

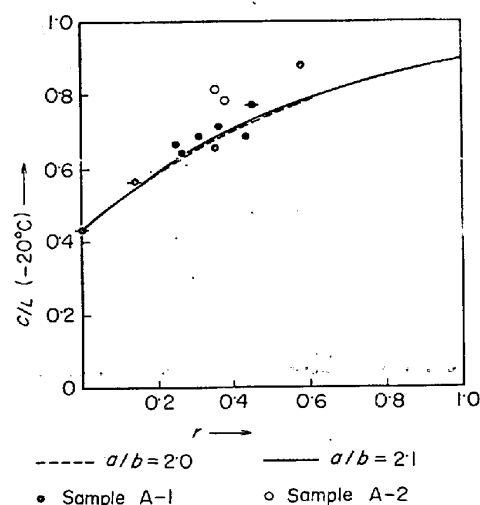


Fig. 1. Relation between anisotropy (C/L) of impact value and yielding coefficient (r) of rare earth elements sulfide for Sample A.

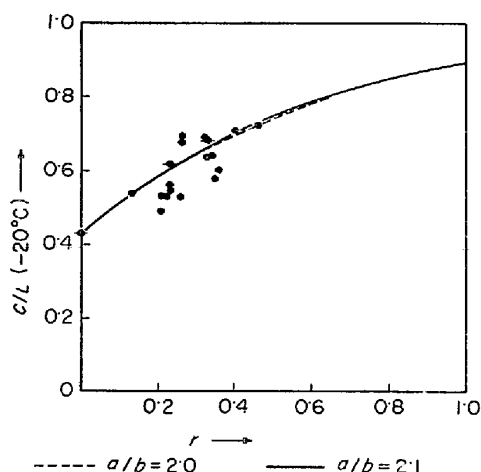


Fig. 2. Relation between anisotropy (C/L) of impact value and yielding coefficient (r) of rare earth elements sulfide for Sample B.

れ以上のものが見られないことは、これまでの RE 添加鋼の製造法では r の 0.6 以上のものは期待できないものと判断される。

以上の結果から、 r が 1 に近づくほど衝撃値異方性 (C/L) は改善され 1 に近くなり、 r と C/L の間には密接な関係にあることがわかる。しかしながら C/L は S 含有量、組織、介在物の状況、板厚および圧延条件などで異なり、これを RE 添加のみによつて 1 に改善することは不可能である。RE 添加によつて改善できるのは前に述べたように圧延で長く伸びた応力集中の激しい Mn sulfide の生成量を RE sulfide にして減少させ圧延直角方向の衝撃値を向上させることである。

この考え方にたち、RE sulfide 生成比 r の衝撃値異方性 (C/L) におよぼす効果式として (2) 式を設定した。

$$C/L = (1 - E_r) - \frac{b(1-r)}{ar + b(1-r)} \cdot E_s \quad \dots\dots (2) \text{式}$$

すなわち sulfide の形状による影響 (E_s) とそれ以外の要因による影響 (E_r) とに分けて考えると、 $r=0$ の場合、換言すれば RE 添加の場合の衝撃値異方性は $(1 - E_r - E_s)$ で示され、逆に $r=1$ の場合、換言すれば RE により sulfide が全部 RE sulfide に変化した場合には $(1 - E_r)$ で示されることを表わしている。したがつて、Fig. 1 および Fig. 2 によつて C/L は $(1 - E_r - E_s)$ と $(1 - E_r)$ を結ぶ曲線で示され、この曲線の曲り方を決定するものが常数 a および b であり、この a および b は衝撃値異方性におよぼす RE sulfide と Mn sulfide の効果割合をあらわし、これまでの分析結果から効果比

(a/b) はほぼ 2 程度で、換言すれば RE sulfide の衝撃値異方性改善におよぼす効果は Mn sulfide のそれより 2 倍程度であることがわかる。

$(1 - E_r - E_s)$ は $r=0$ のとき C/L のを示し本実験の調査では試料 A および試料 B とも 0.43 であった。

しかしながら、この式において E_r および E_s とも未知数であり、効果比 (a/b) も 2 程度とはつきりしないが、効果比を 2.0 と仮に定め、さらに図中の中心的な実測値 (●) 3 個を選びだしたのち (2) 式に代入し連立方程式をたてて E_r を消去し、各々の E_s を求めその平均値を計算した。 E_s は試料 A で 0.54、試料 B で 0.49、 E_r は試料 A で 0.03、試料 B で 0.08 であったが、この一連の実験において他の試料でもほぼ同様の数値 (E_r : 0.09~0.11) が得られることから、 E_r は 0.10 程度と推定された。このことは r が 1 になった場合、 C/L は 0.90 まで改善されることを示し、すなわち $r=0$ のときの $C/L=0.43$ から RE 添加によつて E_s : 0.47 だけ改善されることを示す。

求めた E_s (0.47) および E_r (0.10) を (2) 式に代入し、各鋼種の r の変化にともなう C/L の関係を近似曲線として求めたので点線で図に示す。しかしながら、この曲線は C/L 改善におよぼす sulfide の効果比を仮の数値 2.0 としたときのものであり、正確な効果比 (a/b) を求めた。これは数点の r に対応する点線の C/L のそれぞれを (2) 式に代入して sulfide の効果比を計算すると試料 A および試料 B とも 2.05~2.13 の範囲で変動しており、その平均値 2.1 が得られた。

以上の結果から、 E_s (0.47)、 E_r (0.10) および $a/b=2.1$ を (2) 式に代入して各鋼種の r の変化にともなう C/L の関係式を近似曲線として実線で図に示した。

各鋼種の実測値ともこの曲線の近くに分布しており、このことから前もつてこの図を作つておくことにより分析して得た r から衝撃値異方性 (C/L) の値を大体推定できるものと思われる。

4. 結 言

鋼中 RE sulfide の状態分析法について検討した結果つぎのことが得られた。

(1) 鋼中 RE 析出物として粒状の sulfide、塊状の oxy-sulfide $(RE)_2O_2S$ および Al_2O_3 を含む oxide を確認した。

(2) RE の状態分析法として全析出物を 5% トリエタノールアミン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール電解液で電流密度 50mA/cm²

にて抽出分離後、さらに sulfide を沃素メチルアルコール (10%) 処理法で溶解することにより oxy-sulfide および oxide から分離できた。

また固溶 RE が存在する場合にも上記の電解法にて全析出物の RE を定量し、全 RE との差を求め固溶 RE とする方法を確立した。

(3) RE を含む圧延鋼板では圧延で伸びた応力集中の激しい割れ発生の原因となる Mn sulfide が減少して可塑性のない球状の RE sulfide が析出し衝撃特性の向上が認められた。また鋼塊の肌部ほど中心部より衝撃特性が向上した。これは中心部ほど O 含有量が高く oxide および oxy-sulfide が析出しやすいこと、さらに肌部ほど冷却速度がはやいため析出物がより小さくなっているためと考えられる。

(4) S のほとんどが sulfide として消費されるが、Mn sulfide により多く消費される傾向にあり、RE sulfide として固定される S は全 S のうち最高でも約 55% で、これに消費される S 量が多いほど衝撃特性は向上した。oxy-sulfide に消費される S 量は約 10% であり sulfide ほど衝撃特性に影響を与えなかつた。

(5) 熱処理により組織の整粒微細化が起こり衝撃値

は向上するが衝撃値異方性 (C/L) はほとんど変化しなかつた。これは RE 析出物の融点が高いために形状および析出量が変わらないためであろう。

(6) 衝撃値異方性 (C/L) と RE sulfide の生成比 (r) との関係式を求め、衝撃特性におよぼす RE 添加効果を定量的に把握することができた。

文 献

- 1) L. LUYCKX, T. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKY: *Met. Trans.*, 1 (1971), p. 3341
- 2) 西: 新金属工業, 16 (1971) 5, p. 5
- 3) A. BROWNRIGG and F. M. CHAMBERS: *JISI*, 208 (1970), p. 1078
- 4) 庄野: 学振 19-9302
- 5) 川村, 渡辺, 鈴木: 鉄と鋼, 58 (1971), p. 2067
- 6) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 158
- 7) R. M. RAYBACK and L. C. PASZTOR: *Proc. Conf. Analyt. Chem. Appl. Spectrosc.*, (1965), p. 24
- 8) 田口, 滝本, 松本: 日本金属学会, 1972 年 4 月 (東京) 講演
- 9) *Iron Age & Metal Data* (1952)
- 10) 松岡, 川井, 上田, 保田: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S 446