

明らかになったので、この場合には縦断面のサルファプリント上に現れた黒点数を縦断面積で除した値を以つて黒点指数とした。

使用後の耐火物を観察した処では、高アルミナ質、マグネシヤ質の内面状況はシャモット質耐火物を Al 脱酸した熔鋼に使用した場合の状況に類似していて、耐火物の熔損は小さいと想像され、シャモット質、蠟石質では厚いガラス状の反応層が生成していて、耐火物の熔損が大きいように思われる。

各鋼塊の黒点指数は Fig. 3 に示すごとく、蠟石質を使用した場合にもつとも高く、シャモット質、マグネシヤ質、高アルミナ質と減少している。Fig. 3 では熔損程度を現わす尺度として、反応層の耐火度を選んだが、マグネシヤ質を使用した場合を除くと、耐火度が大きくなるにつれ黒点が減少していて、黒点が耐火物に由来するものであることが認められる。熔損程度を現わす尺度として耐火物の使用前の径の変化を選んだ場合、熔鋼は取鍋内で 3 mm 程度しか保持されないで耐火物の侵蝕量は小さく測定は困難であつたが、マグネシヤ質の径の変化は高アルミナ質より大きく、シャモット質より小さく、黒点指数の変化と一致している。マグネシヤ質を使用した場合黒点が多かつた原因の一つとして、化学的熔損ではなくスポーリングなどによる機械的侵蝕が大きかつたことが考えられる。

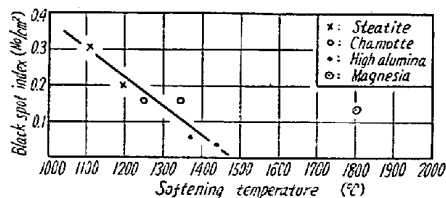


Fig. 3. Relation between black-spot index and softening temperature of reacted zone in used refractories.

IV. 結 言

2 t 鋼塊による現場実験、100 kg 鋼塊による基礎実験を行なつた結果、前報に引き続きつぎの点が明らかになった。

1. 黒点におよぼす脱酸度の影響は脱酸剤の種類により異なり、Si を脱酸剤として選んだ場合、セミキルド鋼の範囲でその投入量を変化させても黒点の数は殆んど変化しない。この傾向は Si 投入量 (Si%) による熔鋼中の [O] の変化と一致している。

2. 黒点となる巨大な珪酸塩は熔鋼中の MnO, FeO はより耐火物が熔損され、熔鋼中に侵入したものである。したがつて熔鋼中の [O] を減少すると黒点は減少

する。また、熔損され難い耐火物を使用しても同じ効果がある。

(66) 鋼中の窒化アルミの形体

(電子顕微鏡による鋼中の窒化アルミの研究—I)

住友金属工業、和歌山製造所

長谷部 茂雄

Shape of Aluminum Nitride in Steel.

(Study of aluminum nitride in steel with an electron microscope—I)

Shigeo Hasebe.

I. 緒 言

本研究は鋼中の窒化アルミがその性質におよぼす諸影響を解明するために、それらの個々の現象について鋼中の窒化アルミがどのような形体で析出また成長するものかを直接電子顕微鏡によつて観察し、マクロ的な手法で明らかにされているそれら諸現象の機構を考察するのを目的としている。また Ti などの Al よりも N との結合力の強いものが添加された場合の各種の窒化物の挙動について直接観察することを目的としている。

II. 鋼中の窒化アルミがその性質におよぼす影響

鋼に Al を添加した場合に形成される窒化アルミが鋼の性質におよぼす影響については比較的多くの現象が知られている。それらを列記してつぎに示した。

1) 鋼中の窒化アルミがその結晶粒を微細化する効果がある現象については多くの研究があり、鋼中に微細に析出する窒化アルミの効果とされている。

2) 炭素鋼の降伏強度を増加させる効果があるが、たとえばトーマス鋼中の N を多量の Al 添加によつて固定し、その降伏点を上昇させるのに利用されている。

3) 鋳鋼あるいは鋼塊の高温割れの原因になるといわれている²⁾。

4) 炭素鋼、低合金鋼などのアーク溶接熱影響部の割れの発生はその硬化と析出する水素によるものとされているが、その熱影響部に析出する窒化アルミも関係していると考えられる³⁾。

5) 低炭素鋼の歪時効現象に関係があることはよく知られている。

6) 鋳鋼の強度 (常温の衝撃値) にも関係のあることが報告されている⁴⁾。

7) 炭素鋼のクリープを支配する大きな因子は鋼中に遊離して存在する N であり、過剰の Al の添加はクリー

強度を低下させる傾向があるといわれている⁵⁾。この場合は、直接窒化アルミの影響とはいえないようであるが、クリープ処理を受けた鋼中の窒化アルミの形態については関心が持たれている。

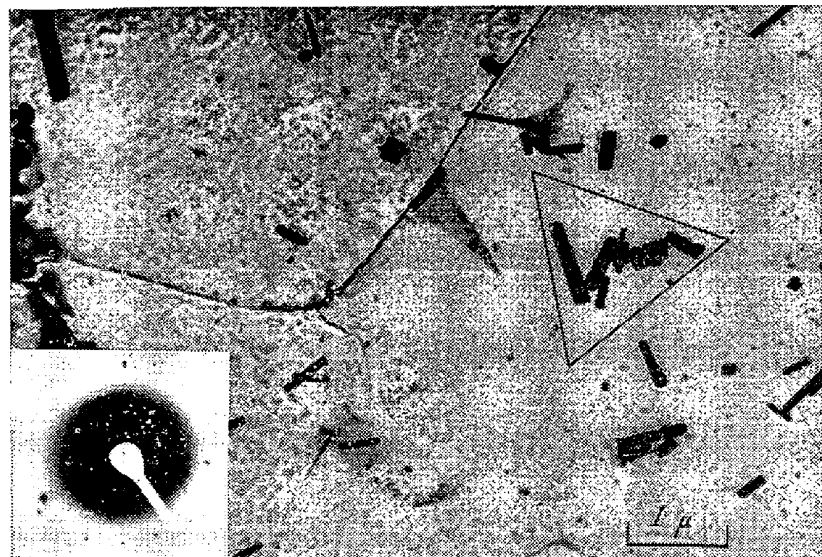


Fig. 1. Extracted aluminum nitride (AlN) by a carbon replica from normalized carbon steel ($900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$, A. C., C 0.21%, Si 0.28%, Mn 1.32%, soluble Al 0.120%, total N 0.034% and N as AlN 0.029%) and electron diffraction pattern of AlN. It is shown that rectangular and thin-plate-like small particles of AlN precipitate dispersedly in ferrite and pearlite. Total N and N as AlN contents are higher than in the steel shown in Fig. 2.



Fig. 2. Extracted aluminum nitride (AlN) by a carbon replica from normalized carbon steel ($900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$, A. C., C 0.20%, Si 0.24%, Mn 1.37%, soluble Al 0.120%, total N 0.006% and N as AlN 0.003%) and electron diffraction pattern of AlN, AlN particles are smaller than in the steel shown in Fig. 1.

III. 文献に見られる鋼中窒化アルミの観察結果

上述のように鋼中の窒化アルミがその性質におよぼす影響についてはいろいろ報告されているのであるが、いずれもマクロ的手法によるものであり、これらの諸現象を解明するために直接鋼中の窒化アルミを観察しようとした例は殆んどないようである。文献に見られる鋼中窒化アルミの観察結果を列記してつぎに示した。

1) L. S. Darken らは 0.144% の Al を含有する低炭素アルミキルド鋼の窒化層中の析出物を電子顕微鏡を使用し、普通のレプリカ法によつて観察している。しかし普通のレプリカ法によつているのでそれが窒化アルミであろうと推察するに止まっている⁶⁾。

2) 筆者も同じく普通のレプリカ法によつて低炭素アルミキルド鋼中の窒化アルミと推察される析出物を観察した⁷⁾。

3) W. C. Leslie らは同じく低炭素アルミキルド鋼中の析出物を光学顕微鏡で観察し、その分布状況を示し、一方鋼から溶解抽出した窒化アルミの粉末を示している⁸⁾。

4) W. Koch らは 0.75% の Al を含有する低炭素アルミキルド鋼の窒化層中から溶解抽出した窒化アルミを示している⁹⁾が、窒化層中の別の析出相の調査を目的としている。なおその形体は Leslie らのものと相異している。

IV. 本報の試験方法

本報ではいわゆるカーボン抽出レプリカ法¹⁰⁾によつて炭素鋼中の窒化アルミを直接観察し、同時に制限視野電子回折法によつて抽出物の解析を行なった。

供試鋼は C およそ 0.20%, Si およそ 0.30% および Mn およそ 1.3% の低炭素鋼であるが、N を普通に 0.006% 程度含有するもののほかに、N を 0.030% 程度にまでとくに添加した鋼も供試した。なお Beeghly の方法¹¹⁾による窒化アルミ量の分析もあわせて行なった。

V. 観察結果ならびに考察

鍛造後焼準処理 ($900^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$, A. C.) を行なった試料中の窒化アルミを観察した結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。カーボン抽出レプリカ法により抽出された窒化アルミを示し



Fig. 3. Extracted AlN by a carbon replica from slow cooled carbon steel (cooled from 1300°C to 900°C at 100°C/h and then water quenched from 900°C , chemical composition is the same as shown in Fig. 1) and electron-diffraction pattern of AlN, AlN particles are larger than in the steel shown in Fig. 1.

ている。長方形の薄板状の抽出物が窒化アルミである。Fig. 2 のごとく N を普通に 0.006% 程度含有する試料では微小な窒化アルミの析出物を見落しやすい。これらの図に見られるような窒化アルミが結晶粒微細化や降伏強度の増加に効果のある窒化アルミの析出物と思われる。



Fig. 4. Electron micrograph by an acetylcellulose-chromium shadowed a carbon replica from steel shown in Fig. 3. It is shown that AlN particles are distributed in a circle in steel which is slow cooled from high temperature (cooled from 1300°C to 900°C at 100°C/h and then water-quenched from 900°C).

Fig. 3 は 1300°C より徐冷した試料中の窒化アルミを示す。長さ方向および巾方向で成長した大型の窒化アルミが見られる。Fig. 4 は同じ試料の普通のレプリカ法によるものであるが、丸形の異相が円弧状に分布しているのが見られ、それが窒化アルミの鋼中での分布を示すものと思われる。鋳鋼などの高温割れの現象²⁾はこのような分布を示す窒化アルミによるものと考えられる。

Fig. 5 はアーク溶接熱影響部に析出した窒化アルミを示している。熱影響を受けない母材は Fig. 1 に示した組織であるが、溶接アークの短時間の熱影響によつて

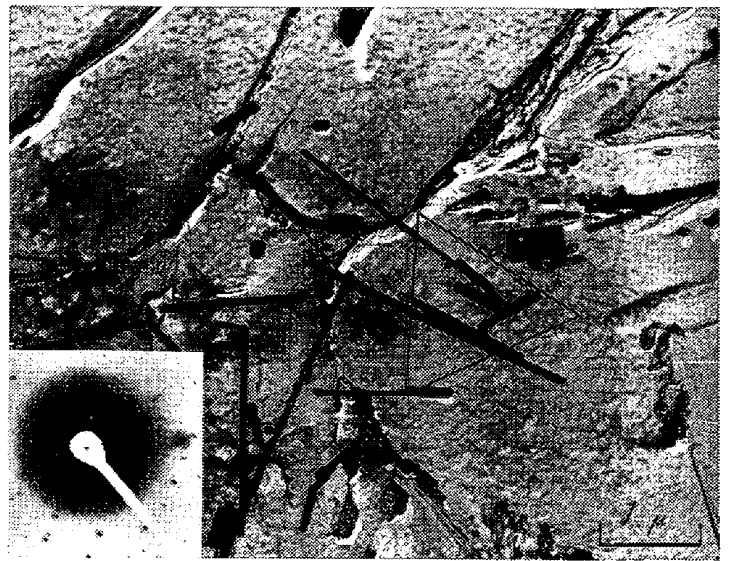


Fig. 5. Extracted AlN by a carbon replica from heat-affected zone by welding arc of normalized carbon steel (the same as shown in Fig. 1) and electron-diffraction pattern of AlN. It is shown that large particles of AlN as shown in this figure are observed only in heat-affected zone by welding arc which has the maximum hardness.

もこのように析出あるいは成長するものと思われ、このような窒化アルミが溶接熱影響部における割れの発生を増加させる原因となることが考えられる。

文 献

- 1) 例えば H. Wiester, W. Bading, H. Riedel u. W. Scholz: Stahl u. Eisen, **77** (1957), s. 773
- 2) 例えば S. C. Desai: JISI, **191** (1959) p. 250
- 3) 長谷部: 溶接学会誌, **28** (1959), p., 511
- 4) 例えば C. E. Sims and. H. M Banta, Weld.

- J., 28 (1949), p. 178-s
- 5) 例えば J. Glen: JISI, 155 (1947), p. 501
- 6) L. S. Darken, R. P. Smith and E. W. Filer; Trans. AIME, 191 (1951), p. 1174
- 7) 長谷部: 住友金属, 10 (1958), p. 155
- 8) W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and. C. S. Walton: Trans. ASM, 46 (1954). p. 1470
- 9) W. Koch, C. I-Gensh und. H. Rohde: Arch. Eisenhüttenwes., 27 (1956), s. 701
- 10) R. M. Fisher: ASTM Special Tech. Pub. No. 155, p. 49
- 11) H. F. Béeghly: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513

(67) 鋼中の硫化チタンの形態

東北大学金属材料研究所

斎藤利生

On the Configuration of Titanium Sulphide in Steel.

Toshio Saito.

I. 緒言

鋼中に存在する Ti は酸化物, 窒化物, 炭化物などの化合物として存在すると同時に硫化物としても存在し, Ti 鋼中における結合の順序としては O_2 , N_2 , S, C の順に鋼中のこれら元素と化合物を形成すると見做される. 硫化チタン TiS を形成するには S 量の 1.5 倍の Ti が存在すれば, 鋼中の S はその大部分が TiS の形となるわけで, Ti 添加量が微量の場合でも鋼中の N_2 を固定する以上の Ti 量が存在する場合はかならず TiS

が形成されていると考えてよい.

最近 Ti 含有鋼に関する研究も数多く報告されているが, 介在物として硫化チタンに言及している向きは比較的少ないように見受ける. 著者は以前から Ti 鋼の各種性質について研究を進めてきたが, 本報は Ti 鋼中に形成される硫化チタンの形状, 分布, 組織などを観察した結果について報告する.

II. 実験試料および実験方法

供試材は電解鉄を母材として高周波炉で, Table 1 に示す各 charge を溶製した. すなわち T1~5 は S 量を 0.1% として Ti 量を変化して, Ti/S 比 0.35~2.13 の試料とし, また T6 は S 量を 0.4% にして Ti 量を Ti/S 比約 2 をうるごとく添加した. すなわち同一, Ti/S 比で鋼中の TiS 量の多い試料をえんとしたものである. C, Mn および N_2 はなるべく低く押えるようにした. S の添加は FeS を用い, Ti は metallic Ti を添加した.

金型に鑄込んだ 2kg 鋼塊は, 一部を切断して検鏡試料としたほかは 8mm ϕ 丸棒に熱間圧延した. TiS の形態は光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて確めた. また鍛造材は 700~1200°C の各温度で 1h 加熱水冷した後, 旋削して切粉を 1:4 塩酸水溶液で処理して不溶性残渣を採取し, この残渣について硫化チタンの構造を X 線および化学分析により調べた.

II-2 実験結果

1. as cast における硫化物の分布

Ti/S 比が低い T1 試料は硫化物は Sims & Dahle の分類による Type I に属する不規則な分布をしており, 球状の FeS と微粒の TiS とが random に共存する. これらの FeS には添加した TiS が溶け込むため, 低い FeS の melting point が上昇して熱間加工性を改善するものと考えられる.

Ti/S 比が 0.48 になると硫化物は Type II すなわち粒状の硫化物が一次晶の粒界に連なつて現われる. この比ではまだ eutectic type を示さず, かなり大きな

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	Ti/S ratio
T 1	0.021	0.14	0.10	0.001	0.114	0.028	0.040	0.007	0.35
T 2	0.025	0.12	0.12	0.001	0.112	0.028	0.054	0.017	0.48
T 3	0.023	0.26	0.14	0.002	0.115	0.033	0.150	0.012	1.30
T 4	0.019	0.16	0.10	0.001	0.111	0.037	0.170	0.016	1.53
T 5	0.022	0.50	0.11	0.001	0.108	0.041	0.230	0.012	2.13
T 6	0.034	0.14	0.12	0.005	0.392	0.094	0.790	0.004	2.01