

速度 8 t/h) に関する。一次冷却および二次冷却の適正条件を定量的に明らかにすることができた。

終りに本研究を指示され、また結果の発表を御許可下さいました木島辰二専務取締役ならびに小出秋彦常務取締役役に深甚なる敬意を表します。また研究の遂行に当り絶えず御鞭達戴いた吉井重雄事業部副部長、工学博士住友元夫中央研究所副所長ならびに宮内弘平研究部長に感謝の意を表するとともに、直接御指導戴いた理学博士大中都四郎第二製造部長に深く感謝するしだいであります。
(昭和35年4月寄稿)

文 献

- 1) 明田義男, 佐々木寛太郎, 牛島清人: 鉄と鋼, 45 (1959), 12, p.1341
- 2) K. G. SPEITH u. A. BUNGEROTH: Stahl u. Eisen 72 (1952), 5, p.869
- 3) H. G. De Young: Preprint of Paper to be Read before General Meeting of A.I.S.I. May, (1956)
- 4) I. HARTER: Iron & Steel Eng., (1956), 4, p.58
- 5) M. S. BOJTJENKO, V. S. RUTES & H. A. NIKOLAJEFF: STAL, 16 (1956), 6, p.505
- 6) K. G. SPEITH u. A. BUNGEROTH: Forschungs-Berichte des Wirtschafts und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, (1956), No. 234, p. 1
- 7) J. HOFMAIER: Stahl u. Eisen, 77 (1957), 2, p.92
- 8) B. N. KATOMIN & V. S. RUTES: Izvestiya Akademii Nauk, SSSR, OTN, (1957), 1, p.123
- 9) N. CHVORINOV: Hutnické, 12 (1957), p.196
- 10) G. WILZ et M. PETITDIDIER: Rev. Mét., 55 (1958), 5, p.486
- 11) G. C. OLSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190 (1958), 9, p.195
- 12) I. M. D. HALLIDAY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 190 (1958), 9, p.417
- 13) H. KRAINER & B. TARMANN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 190 (1958), 10, p.105
- 14) P. Thomas: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190 (1958), 11, p.112
- 15) K. G. SPEITH & A. BUNGEROTH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190 (1958), 10, p.158
- 16) B. H. C. WATERS, W. H. PRITCHARD, A. BRAYBROOK & G. T. HARRIS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190 (1958), 11, p.233

反射電子回折による砂きずを構成する非金属介在物の研究*

成 田 貴 一**・森 憲 二**

Investigation of Non-Metallic Inclusions Constituting Sand Marks by Electron-Diffraction Reflection Method.

Kiichi Narita and Kenji Mori

Synopsis:

Electron-diffraction reflection method is applied for the identification of nonmetallic inclusions in steels.

The local analysis of nonmetallic inclusions is very difficult with the exception of use of an electron probe microanalyser developed recently. Notwithstanding the use of the electron probe microanalyser, only the composition of elements constituting the nonmetallic inclusions can be known. On the other hand by means of a crystallographical determination, the modification of the compound constituting the sand marks, could be identified. Hence an electron diffraction method may be considered preferable for the purpose which presume the origin of the sand marks from the knowledge of nonmetallic inclusions constituting it.

The results obtained are as follows:

- 1) Corundum (α Al_2O_3) and Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) are identified in the nonmetallic inclusions constituting the complicated or mixed type sand-marks in Cr-Mo steel deoxidized with aluminum
- 2) Titanium nitride (TiN) is identified from the sand marks in 18-8 stainless steel containing titanium and molybdenum.

* 昭和34年11月本会講演会にて発表 ** 株式会社神戸製鋼所中央研究所

I. 緒 言

砂きずの少ない鋼を溶製することは、製鋼上重要な課題の1つである。砂きずを構成している物質を明らかにし、その結果から砂きずの生因を推察することができればこの問題を解決する緒を見出すことができるであろう。砂きずは鋼の中に均一に分散しているものではなく、その構成物質は同一鋼塊の中でも多少の相違があり、また1つの砂きずを構成している非金属介在物も2相あるいは3相などの多相系から成っている場合がある。このような非金属介在物の成分組織を明らかにし、その生因を推定するためには局所的な分析法あるいは回折などによる同定の方法が必要である。

このような目的のために、従来から光学顕微鏡を用いて非金属介在物の形態あるいはいろいろの試薬による腐食の状態を観察し、あわせて屈折率などの光学的性質を利用して鉱物学的に非金属介在物の組成を識別し、また特殊な試料採取法¹⁾を用いて採取した非金属介在物を分析するなどの方法がおこなわれている。最近では Electron probe micro analyser の利用により優れた結果²⁾が得られている。

鉱物学的に非金属介在物を識別すれば、元素分析とは異なり同一化合物の変態をも区別することができる。この理由でX線回折または電子回折により非金属介在物を同定することができれば、従来からおこなわれていた方法に加えてさらに明確に非金属介在物の組成を知ることができ、砂きずの成因に一層多くの示唆が与えられると考えられる。

砂きずの非金属介在物の同定は、鋼材中の砂きずの検出位置との対応を考えながらおこなわねばならない。このような理由から、非金属介在物が相当な大きさを持ち、機械的に鋼材からとり出すことができる場合を除いては非金属介在物を抽出せずにその組成を知る方法が望ましい。砂きずは鋼の matrix にくらべてきわめて小さく、また疎に分散しているのでX線回折を用いた場合には matrix の影響が強く非金属介在物の回折線を認めることはできないであろう。反射電子回折においては電子線の径を数 μ 程度まで細く絞り必要な部分のみに集中して照射でき、また表面層のみからの回折が得られるので matrix の影響は少なく、回折強度も強いのでX線回折に比べればはるかに有利であると考えられる。

また、電子顕微鏡に用いられている Extraction replica 法³⁾を用いて砂きずの検出位置との対応をつけながら非金属介在物を抽出することは可能のように考えら

れるが、この方法で抽出しうる非金属介在物の大きさには限度があり砂きずを構成している非金属介在物は一般にこの限度を越す大きさを持つている。また砂きずを構成する非金属介在物は電子の透過能にくらべて厚い場合が多く、透過電子回折像を得ることは困難である。

HEIDENREICH⁴⁾、TSOU⁵⁾および徳光⁶⁾は鋼中にわずかに存在する異相の研究に反射電子回折を用いた。これらの例および上記した理由から、著者らは反射電子回折は砂きずを構成する非金属介在物の同定に有利であると考え実験をおこなった。その方法と2、3の例につき簡単に報告する。

II. 試 料 の 作 製

肉眼あるいは磁気探傷により鋼材表面の欠陥を検出し、欠陥部を適当な大きさに切断したのち研磨し光学顕微鏡で観察した。

研磨された鋼材の表面においては砂きずの位置は、砂きずと matrix との光の反射の相違によつて肉眼でも認められるが、光学顕微鏡で観察しながら非金属介在物の位置を示す印をつけ、印にしたがつて4×4×4mmに切断し反射回折用試料とした。

同定の際の参考になるので光学顕微鏡による観察は、充分におこなうことが望ましい。また切断の際に試料表面に汚れあるいは変形が生じた場合には回折および回折像の同定が困難になることも考えられるので注意が必要である。

反射電子回折は Fig. 1 に示すように、試料表面の微細な突起を電子が透過し回折を生じることによるが、非金属介在物によつて撰択的に回折させるためには非金属介在物を matrix から突出させなければならない。

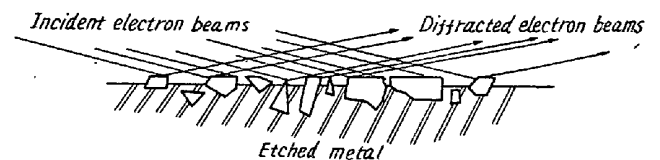


Fig. 1. Relation between the surface topography of the etched metal and an electron-diffraction reflection method.

砂きずを構成する非金属介在物は主として Al, Si, Mn およびその他の金属元素を含む酸化物あるいは複酸化物と考えられる⁷⁾。そこで適当な腐食液を撰んで鋼の matrix を撰択的に腐食し、これらの非金属介在物を Fig. 1 のように突出させることができる。著者らは普通鋼および低合金鋼の場合には主として硝酸(5%)エチルアルコール溶液を用いているが、オーステナイト不

錆鋼には塩酸 (10%) エチルアルコール溶液を用いて電解腐食した。アルミノケイ酸塩系の非金属介在物に対しては、非金属介在物表面に凹凸を作るために上記した腐食の後フッ酸水溶液を用いて腐食すると回折に一層適した試料が得られると考えられる。

HEIDENREICH ら⁴⁾は鋼の腐食液として硝酸を用いた場合には良い結果が得られず、塩化第二鉄の塩酸溶液が良好な結果を与えると述べている。著者らは硝酸エチルアルコール溶液を用いているが、そのために生じる欠点は認められなかった。

腐食生成物あるいは腐食後に生じた錆は電子回折の結果を複雑にし、誤りを生ぜしめる危険があるので充分注意を払う必要がある。このような危険を除くためには試料表面に生成した腐食生成物を溶解除去し、腐食液を完全に置換し、そののち急速に乾燥する洗浄液を用いることが望ましい。HEIDENREICH ら⁴⁾はメチルアルコールとアセトンの 50/50 の溶液で 2 回、最後にベンゼンで洗浄し暖かい空気を吹きつけて乾燥させている。著者らは腐食後アルコールで数回洗浄し、最後にアセトンを用いドライヤーで乾燥させているが汚染の影響は認められなかった。徳光⁵⁾は水とアルコールで洗浄後吸収紙で洗浄液を吸収乾燥させているが、著者らの経験ではこの方法によると錆を若干生じる危険があるように考えられる。

III. 非金属介在物の電子回折

上記した方法で作製した砂きず部分の試料について電子回折をおこなった。電子回折は日立 Hu 10 A 型電子顕微鏡の Hillier 型の回折装置を用い、電子の加速電圧は 100kV であった。電子線の波長とカメラ長との積 λL は同じ試料支持台に金箔を取付け、砂きず部の回折直後にその回折像を撮影して定めた。その間に生じる加速電圧の変動による λL の誤差は無視され得る程度であった。

さきに記したとおり砂きず部は肉眼でも認めることができるので、回折装置の試料室に設けられたのぞき窓から観察しながら回折した。試料表面に電子が照射されると砂きず部の非金属介在物は、多くの場合 螢光を発する。発する螢光は主として緑であるが、橙赤色、淡青色のものも認められた。この螢光により砂きずに電子が照

射されていることを確かめることができる。

非金属介在物がかなり大きい時には、電気の絶縁体の電子回折の場合と同様に非金属介在物の表面に電荷が蓄積され、そのために電子回折像を得ることができない。このような場合には低速電子銃⁶⁾を補助に用い、電荷の影響を除くことができる。

鍛造材あるいは圧延材の砂きずは鍛伸あるいは圧延の方向に伸びているが、電子線の方向を砂きずの伸びの方向に一致させれば砂きずの広い部分を電子回折に寄与させることができ、matrix の影響を小さくすることができると思われる。

IV. 砂きずの 2, 3 の応用例

上記した方法にしたがつて砂きずを構成する非金属介在物の同定をおこなった 2, 3 の例をつぎに記す。

反射電子回折は試料表面の形状にいちじるしく影響を受けるものであり、単なる腐食によつて非金属介在物が回折に適当な形状となるとは限らない。その場合には特殊な考慮を払わなければならない。

1) Al 脱酸 Cr-Mo 鋼の砂きず

実験に用いた鋼材は 10 t 塩基性電気炉で溶製された下注ぎ圧延鋼材で、一般化学成分は Table 1 のとおりである。鎮静とオーステナイト結晶粒度調整の目的で、鋼材 A には 227 g/t、鋼材 B には 265 g/t の Al を取鍋中に添加した。

圧延された鋼材の表面を切削したのち磁気探傷法で検出された欠陥について実験をおこなった。

欠陥部には Photo. 1(a) および (b) に示すように非金属介在物が認められたが、明らかに結晶と考えられる部分と見掛け上、非晶質と考えられる部分 (または微結晶の集りと考えられる部分) からなる混合型砂きずに分類¹⁰⁾されるものが大部分を占めている。

腐食には硝酸 (5%) アルコール溶液を用いた。得られた回折像を Photo. 2(a) および (b) に示す。Photo. 2(a) は鋼材 A、(b) は鋼材 B の砂きず部から得られた回折像である。

回折像から求めた格子面間隔を Table 2 に示す。回折強度は目測によるもので正確な値を示すものではない。

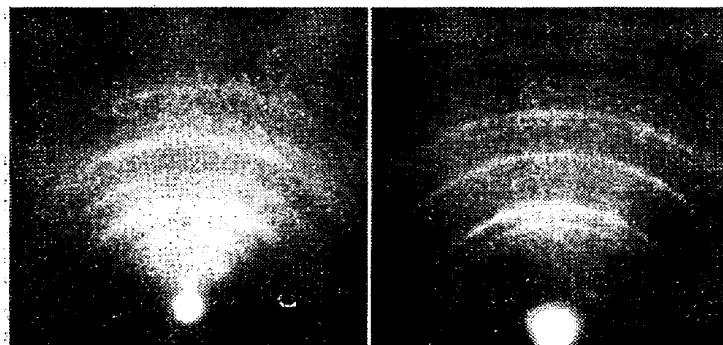
回折強度の測定が正確でないためか回折強度に若干の

Table 1. Chemical composition of steels. (%)

Steel	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
A	0.17	0.73	0.27	0.014	0.013	0.18	0.17	1.00	0.25
B	0.17	0.68	0.25	0.015	0.008	0.17	0.11	1.04	0.23



(a) Steel A (b) Steel B $\times 400$ (2/3)
Photo. 1. Complicated or mixed type sand marks in Cr-Mo steel A and B.



(a) Steel A (b) Steel B
Photo. 2. Electron-diffraction reflection patterns obtained from non-metallic inclusions shown in A and B, Photo. 1.

相違が認められるが、鋼材Aの砂きずはコランダム (α - Al_2O_3)、鋼材Bの砂きずはヘルシナイト ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) あるいはそれに近い格子常数を持つスピネルと考えられ、ともに matrix の αFe があらわれている。そのほかに

Table 2. Lattice spacings of non-metallic inclusions in Cr-Mo steels obtained by an electron-diffraction reflection method.

Photo. 2(A)		Photo. 2(B)		$\alpha \text{Al}_2\text{O}_3^*$		$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{**}$		αFe	
d.Obs.(Å)	Int.	d.Obs.(Å)	Int.	d(KX)	Int.	d(Å)	Int.	d(KX)	Int.
3.42	M			3.47	50	4.70	20		
2.57~	S·Br			2.55	75	2.87	60		
2.43		2.40	VW	2.37	30	2.45	100		
		2.28	M						
2.06	W			2.08	100				
1.99	M	1.99	V S			2.02	80	2.01	100
1.74	VW	1.78	VW	1.74	50				
1.68	VW					1.64	16		
1.61	VW			1.59	100	1.56	40		
1.58	S	1.56	VW	1.54	5				
				1.50	5				
1.43	M	1.43	S	1.402	40	1.43	80	1.428	15
1.39	M			1.370	50				
1.23	W	1.23	M	1.233	20	1.23	12		
		1.17	M			1.17	8	1.166	38

* Kubo and Kato; Chemical analysis by means of X-ray diffraction, (1955), Nikkankogyo shinbunsha.

** ASTM X-ray Powder Data File.

若干の不明回折線が認められる。

上記した結果から、混合型砂きずの中には酸化アルミニウム系の非金属介在物が存在することが確かめられた。同一の試料におこなった腐食試験¹¹⁾の結果、フッ酸に侵されない結晶が存在し、コランダムあるいはスピネルと判定された。

さきにも記したとおり、反射電子回折は試料の表面状態に大きい影響を受けるので、回折像にあらわれなかつた物質の存在も当然考えられる。すなわち、この方法ではある物質が存在しないという結論は下すことができない。

2) オーステナイト系不銹鋼の砂きず

実験に用いられた砂きずはブルームからビレットに加工の際に検出されたものである。鋼材の一般化学成分はつぎの Table 3 に示すとおりであつた。

光学顕微鏡により認められた非金属介在物は Photo. 3 に示すように黄白色ないし黄色の結晶であり、群集して圧延方向に連なり数mmの長さの砂きずを形成している。

試料表面の腐食は塩酸 (10%) アルコール溶液中で電解しておこなつた。このような砂きずは普通鋼あるいは低合金鋼の砂きずと異なり、電子線の照射によつても螢光を発しない。そのために砂きずが肉眼で明瞭に認められない限り砂きずに電子線が照射されているのを確かめることは困難である。このような砂きずの反射電子回

Table 3. Chemical composition of steel. (%)

C	Mn	Si	P	S
0.035	1.14	0.26	0.032	0.009
Ni	Cr	Mo	Ti	
12.89	17.80	2.18	0.27	

Table 4. Lattice spacings of non-metallic inclusions in austenitic stainless steel containing Ti and Mo obtained by an electron-diffraction reflection method.

Photo. 4		TiN*		γ Fe** d. Cald (Å)
d.Obs. Å	Int.	d (Å)	Int.	
2.44	W	2.44	77	
2.11	W	2.12	100	
2.05	M			2.09
1.80	M			1.82
1.59	VW			
1.51	W	1.496	56	
1.28	S	1.277	25	1.28
		1.223	10	
1.09	S			1.09
1.05	VW	1.059	7	1.04
		0.972	11	
		0.948	22	0.91
0.874	VW	0.865	21	
0.823	M			0.83
0.809	M	0.816	—	0.81

* ASTM X-Ray Powder Data File.

** Calculated from lattice constant.

とが知られている¹²⁾¹³⁾. また TiN および TiC の結晶形は同一であり回折結果から判別する場合注意を要するが、著者らの回折結果と TiC の格子常数とを比較してこれらの非金属介在物は TiC とは考えられない。

溶鉄中の TiN の溶解度積¹⁴⁾から、これらの非金属介在物は溶鋼中においてすでに析出していると考えられ、溶鋼中の Ti と大気中の窒素との反応によるものと推測される。

V. 結 言

最近 Electron probe micro analyser によつて非破壊的に局所分析をおこなうことが比較的容易になつたが、砂きずを構成する非金属介在物は、その大きさと分布のために組成を知ることが困難である。著者らは反射電子回折によつて非金属介在物を同定することにより結晶学的に組成を知れば一層明瞭に砂きずの成因を推定しうると考え、反射電子回折を砂きずの研究に応用した。

応用の結果 Al で脱酸した Cr-Mo 鋼に検出された混合型砂きずにはコランダム (α Al_2O_3) およびヘルシナイト ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) を、Ti および Mo を添加したオーステナイト系不銹鋼の砂きずには TiN をそれぞれ認めることができた。

文 献

- 1) G. L. KEHL, H. Steinmetz and W. J. McGonnagle: Metallurgia, 55 (1957), p. 151
- 2) J. PHILIBERT: 3rd International Conference on Nondestructive Testing Keynote Paper No.35 (1960)

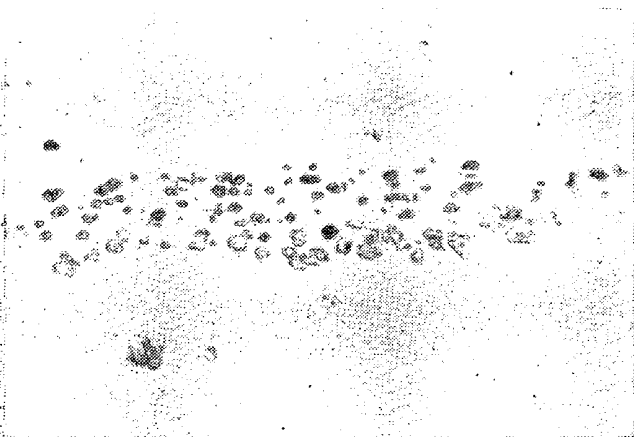


Photo. 3. Sand mark in austenitic stainless steel containing Ti and Mo.

折をおこなう場合には、砂きずの位置を示す印をつけることが望ましい。Photo. 4 に Photo. 3 に示した砂きずの反射回折像を示す。その回折像から求めた格子面間隔を Table 4 に示した。



Photo. 4. Electron-diffraction reflection pattern obtained from non-metallic inclusions shown in Photo. 3.

回折結果から TiN と γ Fe が認められた。 γ Fe は matrix のオーステナイト結晶のものであり、非金属介在物は TiN と考えられる。

TiN および TiC はともにペルトライド化合物であり、窒素および炭素の含有量によつて格子常数の変わるこ

- 3) R. M. FISHER: Amer. Soc. Test. Mat., Spe. Tech. Pub., No.155 (1953), p. 336
- 4) R. D. HEIDENREICH: L. STURKEY and H. L. WOODS, J. Appl. Phys., 17 (1946), p. 127
- 5) A. L. TSOU, J. NUTTING and J. W. MENTER: J. Iron and Steel Inst, (U.K.). 172 (1951), p. 163
- 6) 徳光 直: 理研彙報, 21 (1942), p. 89
- 7) J. R. RAIT and H. W. PINDER: J. Iron and Steel Inst.(U.K.), 154 (1946), p. 371
- 8) W. A. HARE and G. SOLER: Trans. Amer. Soc. Metals, 26 (1938), p. 903
- 9) 成田貴一, 森 憲二, 鈴木正美: 未発表
- 10) 成田貴一, 高田 寿: 神戸製鋼, 8 (1958) p.123
- 11) Subcommittee on Nonmetallic Inclusions in Steel, "Metals Handbook", (1948) p. 449, Am. Soc. Metals.
- 12) P. EHERLICH: Z. Anorg. Chem., 259 (1949), p. 11, 28
- 13) P. EHERLICH: Z. Anorg. Chem., 259 (1949), p. 1
- 14) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, 43 (1957) p. 31

Mo-V 低合金耐熱鋼の系統的研究*

出 口 喜勇爾**・中 島 治 男**

Systematic Study on the Mo-V Low Alloy Heat-Resisting Steel.

Kiyoji Deguchi, and Haruo Nakajima

Synopsis:

The effects of adding Cr, Ni, Mo, V, Si and Mn on the low-alloy heat-resisting Mo-V steel of the base component 0.15% C, 0.8% Mo and 0.3% V were systematically studied.

The results obtained are as follows.

(1) S-curve is affected by Mo more remarkably than by V. When Mo and V are added together, then the noses of A_3 and A_1 transformation curves appear at about 770 and 700°C respectively and the bainite transformation at below about 575°C. By increasing Si, Cr and Mn, the beginning of A_3 transformation is retarded down to below about 700°C, and also that of bainite transformation down to below about 500°C, according to the decrease of temperature.

(2) By the X-ray analysis of the precipitated carbides extracted electrolytically from the isothermal transformed steels, $M_{23}C_6$, Fe_3C and VC are found in Mo-V steel, but only Fe_3C is found in plain Mo or V steel. No differences are found in the kinds of carbides of Mo-V steel even by changing Cr, Si, Mn etc.

(3) By adding Mo and V together, the hardness as quenched is far higher than by adding them independently of each other, and the hardness increases further by adding Cr, Mn, Si etc. respectively. These results are well understood according to the effects of the added elements on S-curves. The maximum Charpy impact value is obtained by tempering at temperatures between 730~750°C after quenching from 970°C.

(4) The tensile strengths of the Mo-V steels at room temperature are far higher than those of plain Mo or V steel and the ratios of the yield points to the tensile strengths are also high. As far as the variations of Cr, Si, Mn and Ni of the Mo-V steel are less than those described above, the required mechanical properties are obtainable by tempering at the adequate temperatures between 730~750°C.

(5) By the results of creep-rupture tests of Mo-V steels at 500°C, the followings are confirmed; the effect of Si between 0.08~0.42% is not distinct; by adding Cr up to about 0.93%, the strengths are apt to decrease after long time; by those containing about 0.45%Cr, the strengths are higher when Mn is lower; by those containing Cr and Ni up to the upper limit of specification the strengths are higher than those containing no Cr and no Ni.

I. 緒 言

最近 Supercharger の翼その他の用途に対し Mo-V

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

** 日本特殊鋼株式会社