

- 4) G. SIEBERT & E. PLÖCKINGER: Tech. Mitt. Krupp, 18 (1960) p. 44~53
- 5) G. R. TAYLOR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228~45
- 6) W. KOCH & H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 557~66
- 7) A. ADACHI & N. IWAMOTO: Technool. Repts. Osaka Univ., 13 (1963), p. 417~22
- 8) 足立・岩本・四十万: 第67回日本鉄鋼協会春季大会講演論文集, 50 (1964) 3, p. 491
- 9) 足立・岩本・上田: 第54回日本金属学会春季大会講演発表
- 10) 桂: Private communication
- 11) M. H. FRANCOMB: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), 1, p. 37~43
- 12) A.S.T.M. X-ray cards より
- 13) Unpublished data

鋼中に生成する硫化物系非金属介在物の挙動について*

荒木 透**・平井春彦***・松下幸雄****・鳥谷 徹*****

On the Behaviors of Sulfides and Relative Nonmetallic Inclusions Formed in Steel.

Toru ARAKI, Haruhiko HIRAI,

Yukio MATSUSHITA and Toru KARASUDANI

Synopsis:

The effects of varied elements on the behaviors of sulfides and relative nonmetallic inclusions in a resulfurized steel were morphologically investigated using small scale ingots, whose compositions were based on 0.1% C killed steels with and without Cr and/or Mo.

At the same time the effects of deoxidizing conditions before solidification were studied, e. g. of various grades of Al killed conditions and vacuum melting process.

The morphological observation of sulfides etc. was mainly carried out with the microscope; in addition the results were certified by the qualification with the electron probe X-ray micro-analyser and the identification of electrolyzed residues of inclusions by the X-ray diffraction method.

The obtained results were as follows:

1. In the case of low carbon steels, the increased S content makes FeS coalesce and float up without forming a network, while the increased C content easily forms an FeS network on the primary grain boundaries.
2. The increased Mo content up to 2% has a tendency to change the FeS phase to MnS when precipitated in primary crystals, although there exists no increased concentration of Mo in the sulfides.
3. In the case of Cr-containing steels, the studied morphological aspects of sulfides and selenides were notably affected by the deoxidizing conditions before solidified. Those phenomena can presumably be interpreted from the relations between the natures of deoxidation products and the nucleation of sulfides.
4. Many kinds of sulfide and selenide inclusions occurring in various conditions were analyzed qualitatively with respect to the effect of Mo and also to the hot plasticity. A relation was observed between the compositions and crystal structures of sulfides and their plasticities also in accord with the Mo contents.

(Received 2 Apr. 1964)

I. 緒 言

鋼中の硫化物は本来鋼の諸性質を害し、赤熱脆性や硬化割れの原因となるが、反面硫化物が切削加工のさい切削せん断面近傍の脆化、および内部潤滑作用をいとな

* 昭和38年10月 本会講演大会にて発表

昭和39年4月2日受付

** 金属材料技術研究所 工博

*** 金属材料技術研究所

**** 東京大学工学部 工博

***** 山陽特殊製鋼株式会社

むとされ、切削加工の重視される鋼種においては硫黄を0.1~0.3%添加したいわゆる硫黄快削鋼が広く使用されている。これらの鋼中に生成する硫化物は主としてMnSであるが溶解および造塊の履歴によつてFeS, FeO, MnO, SiO₂, Al₂O₃, Al₂S₃などを含有した单相あるいは多相の粒状介在物を形成し、これらが鋼に被削性を与える度合にも変化がある¹⁾²⁾。

また鋼に特殊元素を添加した合金鋼には上記のほかにCrS, VS, ZrS, NbSなどの硫化物が形成され³⁾⁴⁾これら硫化物の生成状況、性質は成分構成および溶製条件によりそれぞれ異なっている。またMoを含む系については古くはMo-Sulfideが鋼中に存在する考え方があつたが最近の研究によつて普通の鋼成分範囲では単独のMo-Sulfideの形では存在しないことが実証されつつある。

これらの特殊元素を添加した際の硫化物の性状についての研究としては、純原料によつてFe-X-Sの3元素、Fe-Mn-X-Sの4元素程度までのものが報告されており⁵⁾⁶⁾純系をベースとする硫化物についての状態図を数々あたえているが、実用鋼の段階におけるO, C, その他第4第5元素の相互作用については、まだ明らかにされておらないため基礎的研究の域にあり、実用鋼の造塊現象に対する情報や説明としてはいまだ不明の点が多い。

本研究ではまず低炭素鋼中に存在する各種元素が硫化物の組成、形態など析出条件におよぼす影響を調べ、ついで高クロム鋼について溶製条件、とくに脱酸の程度、脱酸剤などが凝固時析出する硫化物系、セレン化物系介在物の組成、分布、形態にあたえる影響ならびに鍛造加工における介在物の変形などについて追究し、含硫黄鋼とくに快削鋼の製造技術面における冶金学的な指針を得んとする目的で実験を行なつた。

II. 低炭素鋼中に生成する硫化物 についての実験

まず、各種快削鋼の基礎となる低炭素鋼を実験室的に溶製し、C, S, Mo含有量の相違による析出硫化物の組成、形態、分布の変化について顕微鏡観察、清浄度測定、X線マイクロアナライザー、および電解分離残渣のX線回折による同定を行なつて調べ、その挙動の一端を明らかにせんとした。なお、Moについては硫化物への寄与は従来明らかでなく、前述のごとくMoS₂などの形の硫化物は見出せないし、Moが硫化物中に濃縮しがたいことが報告されているのみである。

(1) 試料の溶製

電解鉄、電解Mn、スエーデン鉄、金属Mo、硫化鉄

Table 1. Chemical compositions of samples (%).

Element Sample	C	Si	Mn	S	Mo	O
T-1	0.13	0.38	0.62	0.286	—	0.006
T-2	0.07	0.40	0.50	0.288	0.39	0.010
T-3	0.07	0.40	0.53	0.272	1.94	0.012
T-4	0.06	0.39	0.52	0.405	0.48	0.007
T-5	0.04	0.39	0.58	0.266	1.95	0.011
T-6	0.36	0.41	0.58	0.263	0.46	0.004

を原料とし、タンマン炉を用いて500g宛溶製した。材料は約40minで溶解し、溶け落ち後5~10minで1600°Cに達せしめ直ちに硫化鉄(FeS₂)の所定量を添加し、さらにこの温度に2min保持してからマグネシアルツボを炉より取出しタンマン管中にて鋼を凝固させた。なお、温度測定はPt-PtRd熱電対を用いて行なつた。したがって冷却速度は小金型に比べておそい。試料を中心部より縦断し一方を化学分析、電解分離などの試料とし、他方を顕微鏡観察、清浄度測定、X線マイクロアナライザーによる同定などに供した。Table 1に溶製試料の化学分析値を示す。

T-1, 2, 3, はMo含有量を、またT-2, 4, はS含有量を、そしてT-2, 6, はC含有量を変化せしめたものである。T-3, 5, はほぼ同一化学成分の試料で実験の再現性を検討したものである。なお、酸素分析については本実験試料についてアルゴンキャリアー法と真空溶融法(硫黄化合物除去のための凝縮系を附設したもの)との比較により大差ない結果をえた。

(2) 各種の試験ならびに試験結果

i) 硫化物の顕微鏡的観察

各溶製試料を中心面上で縦断し、検鏡(×400)を行なつた。この結果、鋼塊の表面部と中心部とでは介在物の析出状態の差異や偏析はほとんど観察されないことがわかつた。しかし鋼塊のT, B部ではこれらの相違がかなりあることが認められた。そのため各試料中の硫化物の検鏡観察はすべてT, B部2カ所で行なつた。各試料のT部の検鏡写真をPhoto. 1に示す。この結果から試料中の介在物は、色、形状により次の種類にわけられる。

1) 暗灰色ないし黒色の不定形で角張つた酸化物系介在物

2) 淡黄色を呈するひも状、ないし薄板状硫化鉄系介在物

3) 明灰色を呈し、球形に近い丸味をもつ硫化マンガ系介在物

観察の結果、試料T-1では粒界に細長い淡黄色のFeS系介在物が多数観察されたが、その量はT側に比

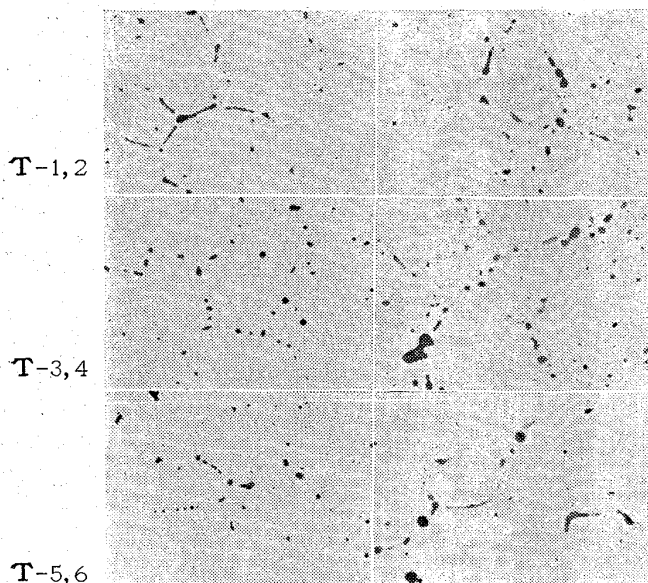
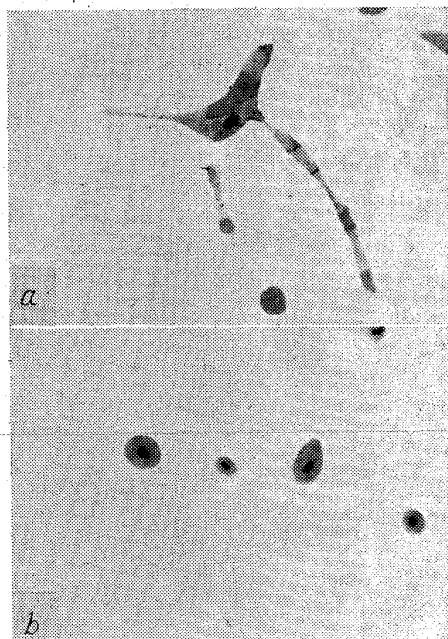


Photo. 1. Microphotograph of distribution of sulfide inclusions in low carbon steel. ($\times 150$ non-etch). (2/5)



$\times 600$ (2/3)

(a) T-1 (C 0.13 Mo-) (b) T-3 (C 0.07, Mo 1.94%)

Photo. 2. Sulfide inclusions precipitated in stringer (2-phase) and globular (1-phase) state in T-1, 3 samples.

較的多い。これに Mo を添加した T-2 では淡黄色の細長い FeS 系介在物が少なくなり、明灰色の MnS 系介在物が丸球状に粒界および粒内に析出している。しかし T, B 部によりその大きさに差が見られる。さらに Mo 含有量の高い T-3 ではほとんど MnS 系介在物によって占められ、小さい丸球状のものが粒界にならんでいる。これら MnS 系介在物の多くは内部に小さな酸化物を有する。Mo 量の異なる T-1, 3 中に生成する介在物

のミクロ組織を Photo. 2 に示す。

つぎに T-2 に比較して硫黄の高い T-4 では T 部に淡黄色の FeS 系介在物が多く、これらは MnS 系介在物と同様丸球状に近いが、極端に大きなものが T 部に群をなして存在している。このことからこの条件では介在物の凝集、浮上性の強いことが推察される。

T-5 は T-3 と同一化学成分をねらったものであり試料溶製の再現性を調べたのであるが、FeS 系介在物はほとんど見られず、MnS 系介在物の析出状態は T-3 と非常に類似しており良好な再現性を示している。

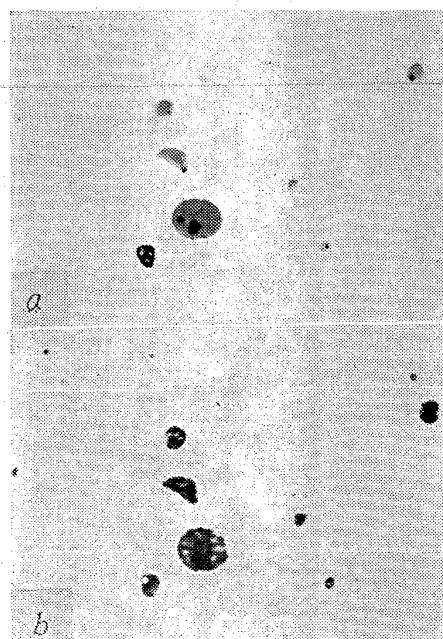
T-6 は T-2 に比べ高炭素含有量の試料で FeS 系介在物が大部分を占め、これらはすべて粒界に網状に析出しており T 部ではこれがいちじるしく発達している。MnS 系介在物は数は少ないが大きなものが T 部で観察された。また酸化物系介在物は他の試料に比べてかなり少なかった。

ii) 腐食法による介在物の同定

(a) 塩酸アルコール溶液による腐食

硫化物系介在物の酸による腐食の差を利用し FeS 系介在物と MnS 系介在物の同定を行なった。2% 塩酸アルコール ($\times 30$ sec) の浸漬により FeS 系介在物は溶解除去され、ミクロ観察によると完全に黒色化するが、これに反し MnS 系介在物は全然変化しないことがわかった。その一例を Photo. 3 に示す。

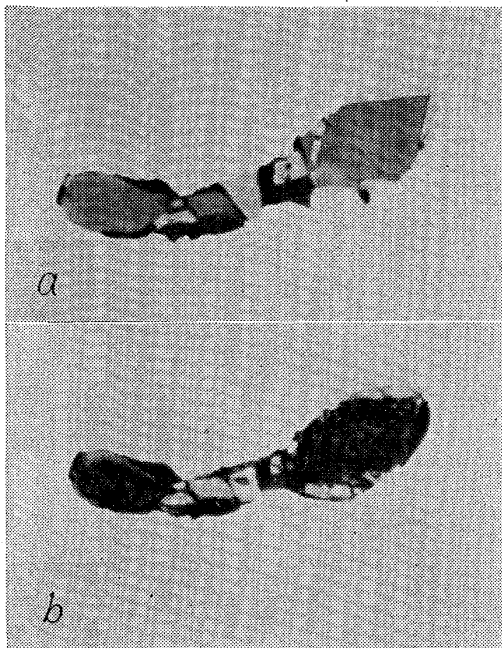
(b) ピクリン酸ソーダ溶液による腐食



$\times 1200$ (2/3)

(a) unetched. (b) etched by 2% HCl-alcohol soln in 15sec.

Photo. 3. Microphotograph of sulfide inclusions in T-2 sample.



×1000 (1/1)

(a) unetched, (b) etched by sodium picrate soln

Photo. 4. Microphotograph of a complicated sulfide inclusion (MnS-FeS-MnO system).

4%ピクリン酸ソーダ溶液中で10sec間の腐食(boil)により塩酸アルコールとは逆に MnS 系介在物が優先的に腐食されることが知られている。本法を用いて T-2 の介在物を同定した。この結果 MnS 系介在物は溶解除去され黒色化するが FeS 系介在物は多少黄色を増すのみで変化しなかった。その一例を Photo. 4 に示す。

iii) X線マイクロアナライザーによる同定

検鏡により介在物の大体の色、形状、組成などを知りえたが、さらに介在物内の元素分布ならびに組成の再確認のため T-4 について Cameca 社製 X線マイクロアナライザーを用いて同定を行なった。元素分析は Fe, Mn, Mo の各元素について行なった。この結果マトリックス：介在物の比は Fe 1.8 : 1, Mn 1 : 16.2~16.6, Mo 1 : 1 を示し検鏡試験において MnS 系と同定した介在物は MnS を主体とし、Fe の固溶体を含む硫化物であることを半定量的に確認した。

iv) 電解分離残渣の X線回折

容量 1.5 l の密閉式ガラス製電解槽を用い、電流密度 10mA/cm² にて試料の電解分離を行ない残渣の収率を算出し、Cu target を用い Geiger-flex で X 線回折を行なった。硫化物の電解分離に関してはクエン酸ソーダ法が適当であるとの報告があるので⁸⁾ まず適当な電解条件を知るため T-5 を用い電解液には 5%クエン酸ソーダ+1%

KBr+塩酸性とし pH を 4.0, 4.8, 7.0, に変えて電解し X 線回折に供した。その回折結果を Fig. 1 に示す。この結果から液組成の酸性が強いほど MnS 系硫化物の収率が低下すること、および pH : 7.0 では収率は良好であるが非常に加水分解しやすいことなどの点を考慮して pH : 4.8~4.6 (0.2N HCl 酸性) の電解液を用いて他の全試料の電解分離を行ない残渣を X 線回折に供した。この結果を Fig. 2 に示す。

この結果より見ると T-1, 2, 3 の試料では Mo 量の増加にしたがい FeS が減少し MnS が増大する傾向が見られる。また T-3, 5 の結果を比較するとほぼ同様の結果を示しているが前者はわずかに FeS の残存しているのが認められる。T-4 は T-2 に比べ MnS, FeS 量の差が明りようでない。また T-6 では MnS が比較的少なく T-2 とは多少異なる結果が得られている。

以上の結果は T-4, 6 を除きほぼ検鏡結果と一致しているが、T-6 は T-2 に比べ MnS の減少する傾向が明らかである。FeS についてはその差が明りようでなく C 量が高いため Fe₃C などの回折線も見られた。これら試料中の MnS は実験結果のバラツキの範囲より考えてほしい同じ格子常数を有し、介在物中に Mo, FeS などを固溶する量の変動が少ないと考えられる。

v) 硫化物系介在物の定量的観察

以上の同定に基づいて各試料中の FeS, MnS 系介在物につき JIS 第3法により清浄度(面積分布)を測定した。測定位置は T. B 部の左右各 2 カ所 (1 カ所 10 視野

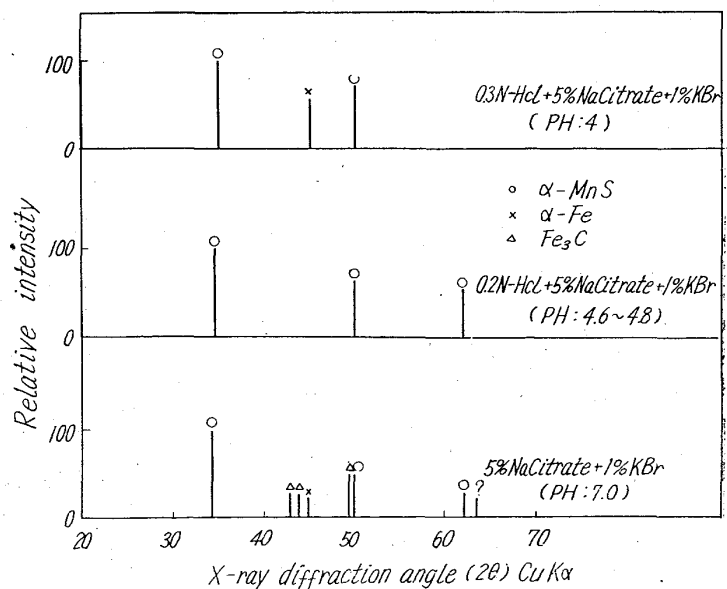


Fig. 1. Relative intensity against X-ray diffraction angle for the isolated residue obtained from T-5 sample.

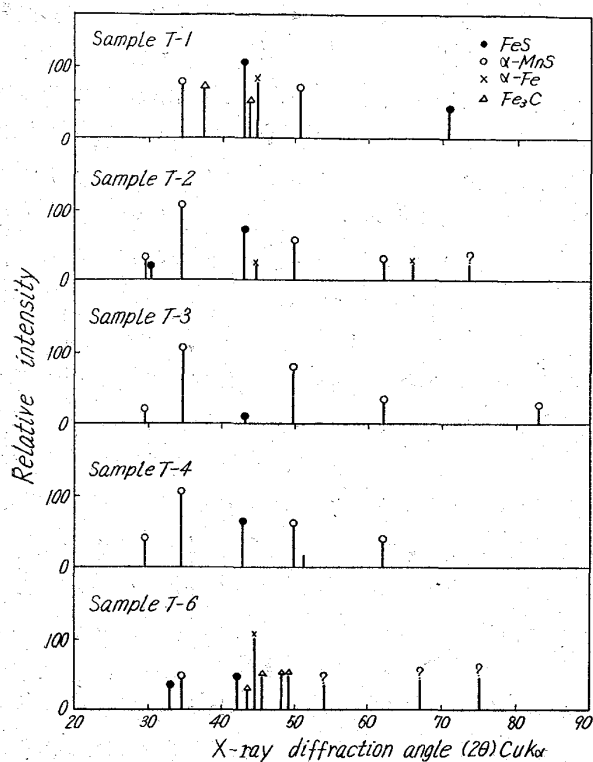


Fig. 2. Relative intensity against X-ray diffraction angle for the isolated residue obtained from T-1~6 samples.

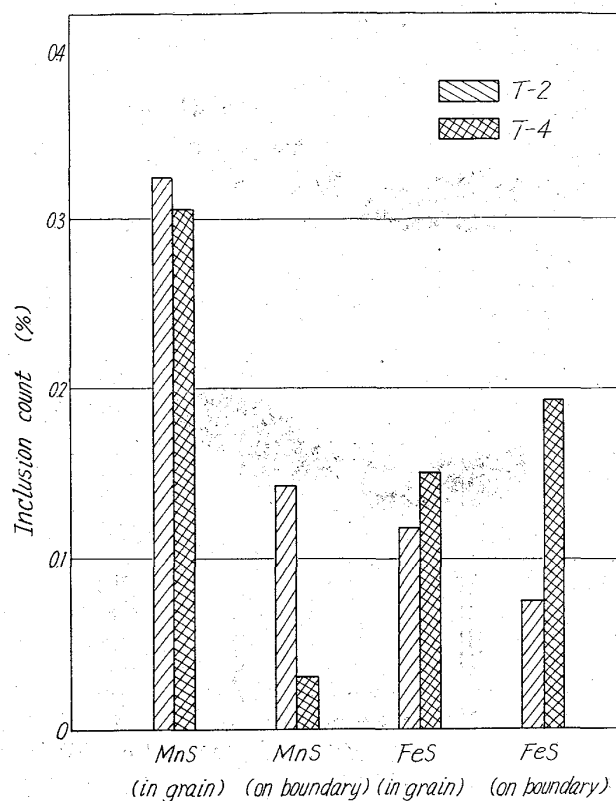


Fig. 4. Variation of inclusion count with MnS and FeS in T-2, 4 samples.

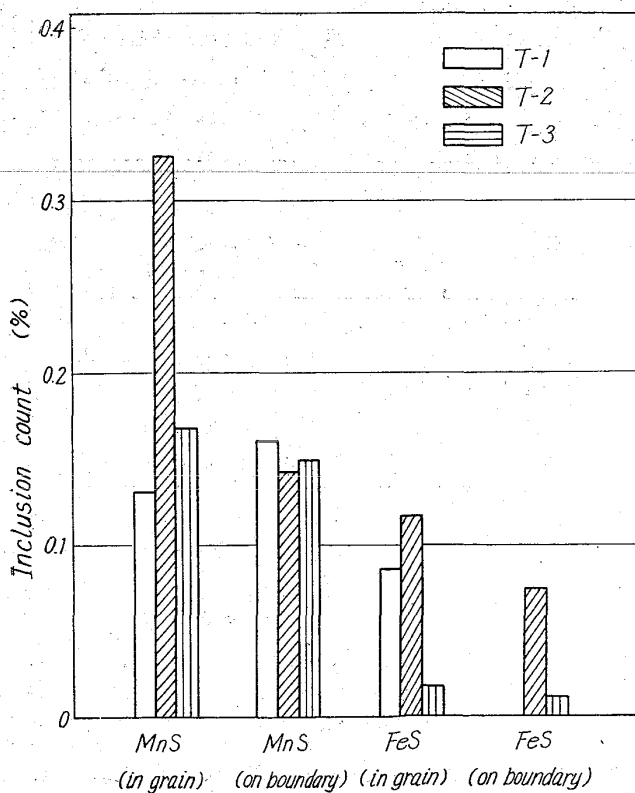


Fig. 3. Variation of inclusion count with MnS and FeS in T-1, 2, 3 samples.

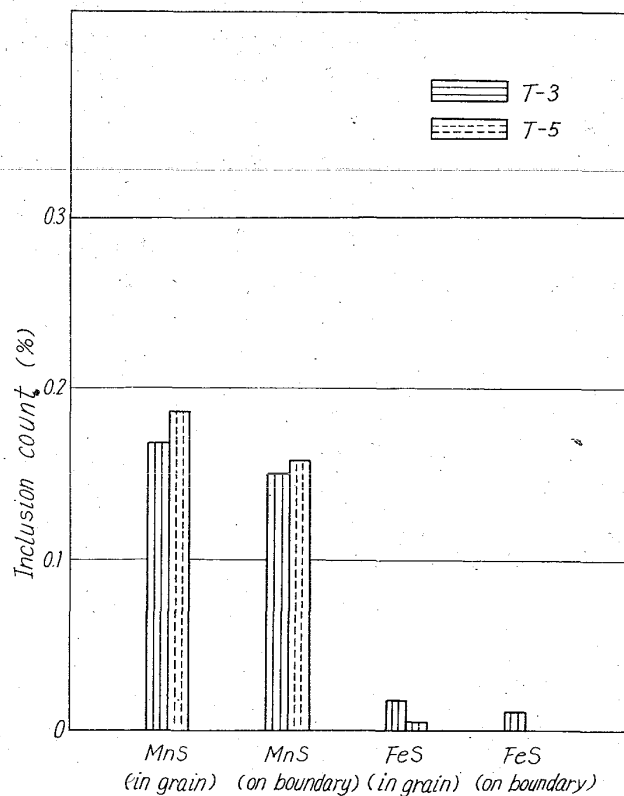


Fig. 5. Variation of inclusion count with MnS and FeS in T-3, 5 samples.

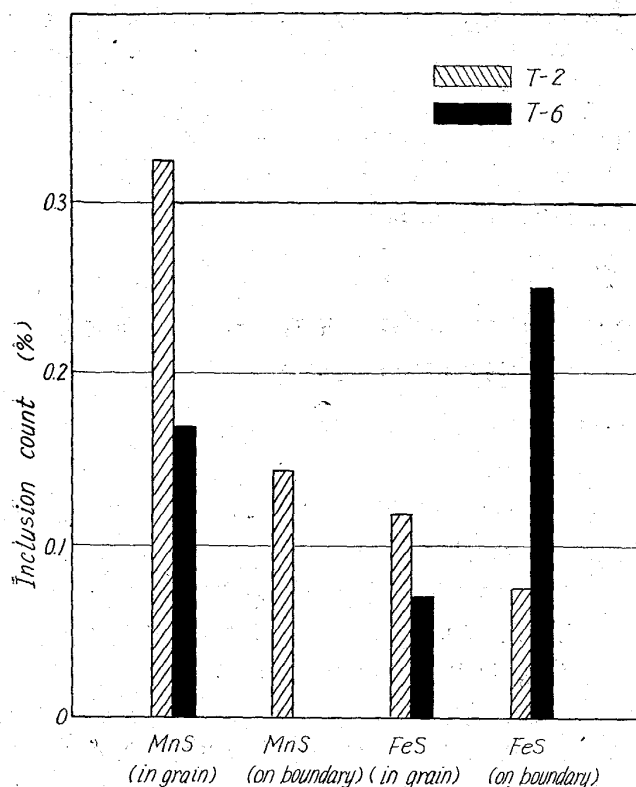


Fig. 6. Variation of inclusion count with MnS and FeS in T-2, 6 samples.

計40視野)を測定した。T-1, 2, 3の結果を Fig. 3 に示す。測定値のバラツキがかなり見られるが全体の傾向としては Mo 含有量の増加に伴って FeS が減少し T-3 ではその傾向がいちじるしい。この結果は電解分離残渣の X線回折結果とほぼ同様の傾向を示しているといえよう。また S 含有量を変化させた T-2, 4 の結果を Fig. 4 に示す。T-4 では T-2 に比べ粒内、粒界とも MnS が減少し FeS の増加が見られる。これは X線回折結果と多少異なるように見えるが T-4 では試料中の偏析のいちじるしいことなどによるものと思われる。つぎに、ほぼ同一成分試料で実験の再現性を調べた T-3, 5 の結果を Fig. 5 に示す。T-3 では FeS が、T-5 では

MnS が粒内、粒界ともわずかに高い値を示しているが大体において比較的良好な再現性を示していると見ることができる。またこの結果は X線回折結果とも比較的良好な一致を示しているといえることができる。また C 量の異なる T-2, 6 の比較結果を Fig. 6 に示す。この結果より見ると C 量の増加により粒内、粒界における MnS は減少し、粒界における FeS が大幅に増大していることがわかる。これは X線回折結果とは多少異なる結果を示している。

つぎにこの清浄度測定結果より T, B 部にわけて偏析の比率(%)を示すと Table 2 のごとくなる。この結果から各試料の T, B 部における大略の偏析傾向を推察することができる。T-1, 2 は比較的 B 部に、また合金元素の多い T-3~T-6 は T 部に介在物が多く偏析していることがわかる。これは介在物の含有量、大きさ、形態などに関係しているものと思われる。

(3) 考 察

i) 各試料について清浄度を測定しその結果と X線回折結果を比較した結果 Mo, S, C 各元素の硫化物におよぼす効果はだいたい一致し同一傾向が見られた。

ii) 本実験試料の電解分離残渣の X線回折、X線マイクロアナライザーの実験結果からみて Mo の硫化物および介在物中での濃縮は観察されず、硫化モリブデンの存在が通常の快削鋼の介在物としては可能性のないことを確認したが、同時に Mo は FeS の析出条件を変えて MnS を主体とする介在物に変化する相互作用が認められた。これは Mo と S との親和力に関連する化学的作用ということも予想されるが後の実験の考察において触れたい。

iii) S 含有量の高い T-4 では硫化物系介在物は大型 FeS が主体となり介在物の凝集成長による浮上傾向が大きく、かつこれらは MnS 系介在物と同様丸球状に析出し従来いわれているように網状に析出していなかった。これは極低炭素であるにもかかわらず S 含有量が増加したため $S + 2O \rightarrow SO_2$ による酸素含有量の低下をきたし若

Table 2. Segregation ratio of the referred non-metallic inclusions top to bottom.

Inclusions	Part	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	
MnS (in grain)	T	47.5	28.9	48.5	61.3	54.0	48.1	%}
	B	52.5	71.1	51.5	38.7	46.0	51.9	
MnS (on boundary)	T	46.1	47.9	66.7	100	96.0	—	%}
	B	53.9	52.1	33.3	0	4.0	—	
FeS (in grain)	T	42.8	21.1	66.7	87.5	100	75.0	%}
	B	57.2	78.9	33.3	12.5	0	25.0	
FeS (on boundary)	T	40.5	50.0	100	96.8	—	63.4	%}
	B	59.5	50.0	0	3.2	—	36.6	

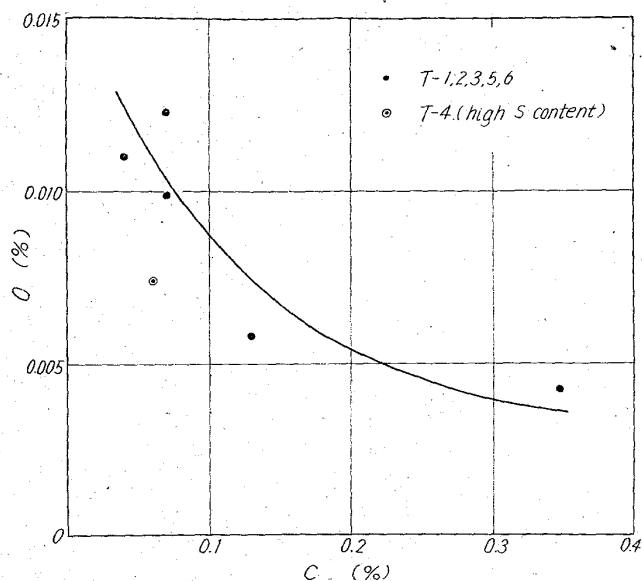


Fig. 7. Relation between carbon and oxygen in T-1~6 samples.

干の影響をおよぼしていることが一因であろう。なお、Fig. 7 にこの実験試料の C と O 量の関係を示した。これより見ると C と O とはほぼ双曲線関係を示しているが S の高いもの (●印) は曲線からいちじるしく下に偏位していることがわかる。

iv) C 量の高い T-6 においては FeS が粒界に網状

に発達している。これは C 量が大になると溶鋼中の S の活量がとなり溶解度が減少すること、また C の増加により δ -Fe 区域もほとんどなくなり溶鋼の熔融温度が低下して Mn の拡散が若干おくれ、かつ凝固時の残液中に S が濃縮されることなどにより $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ の析出反応が促進され粒界に FeS が網状に発達するものと思われる。

III. 高クロム鋼中に生成する快削性非金属 介在物に関する実験

すでに前節において炭素鋼中に生成する硫化物の挙動についての知識を得たがさらにステンレス鋼など高クロムの場合は当然状況が異なってくる。純 Fe-Mn-Cr-S 系については前述の報告がなされている³⁵⁾。しかし実用される高クロム鋼中に生成する硫化物系介在物については、たとえば A.I.S.I. 規格快削ステンレス鋼の耐食性、可鍛性、異方性改善のため Mo, Zr が 0.6% 以下添加されており³⁶⁾ この例のごとき場合、鋼の溶製条件の変化および Mo, Zr などの元素による冶金効果について関連性を報告したものは従来みられない。本報告ではステンレス鋼、高級工具鋼などのベースとなる低炭素高クロム鋼について Mo を 0.3~10% に変化し、また酸素含量を変化させて大気溶解 (Al 脱酸) および真空溶

Table 3. Aimed and resulted analytical compositions of sulfide containing samples.

Condition	Element Group	C	Si	Mn	Cr	Mo	S	Al	Zr	O
Air melting	A-1	(0.11) 0.121	(0.40) 0.39	(0.65) 0.43	(10.0) 10.40	(0.3) 0.41	(0.33) 0.344	(0.02) 0.015	—	0.016
	A-2	(〃) 0.130	(〃) 0.15	(〃) 0.40	(〃) 10.67	(3.0) 2.88	(〃) 0.307	(〃) 0.011	—	—
	A-3	(〃) 0.130	(〃) 0.19	(〃) 0.45	(5.0) 7.58	(10.0) 9.55	(〃) 0.312	(〃) 0.012	—	—
	A-4	(〃) 0.130	(〃) 0.31	(〃) 0.69	(10.0) 10.67	(0.3) 0.31	(〃) 0.380	(〃) 0.023	(0.15) 0.15	0.012
	A'-1	(〃) 0.105	(〃) 0.44	(〃) 0.56	(〃) 12.52	(0.3) 0.30	(〃) 0.354	(〃) 0.024	—	0.006
	A'-2	(〃) 0.078	(〃) 0.40	(〃) 0.53	(〃) 12.46	(3.0) 2.97	(〃) 0.336	(〃) 0.009	—	—
	A'-3	(〃) 0.071	(〃) 0.40	(〃) 0.51	(5.0) 5.51	(10.0) 10.40	(〃) 0.322	(〃) 0.011	—	—
Vacuum melting	V ^o -1	(〃) 0.060	(0.35) 0.53	(〃) 0.42	(10.0) 10.00	(0.3) 0.38	(〃) 0.202	—	—	0.003
	V ^o -2	(〃) 0.070	(〃) 0.56	(〃) 0.44	(10.0) 10.07	(3.0) 3.05	(〃) 0.218	—	—	—
	V ^o -3	(〃) 0.080	(〃) 0.50	(〃) 0.41	(5.0) 7.13	(10.0) 9.54	(〃) 0.390	—	—	—
	V-1	(〃) 0.070	(〃) 0.43	(〃) 0.43	(10.0) 10.00	(0.3) 0.31	(〃) 0.281	—	—	0.002
	V-2	(〃) 0.054	(〃) 0.40	(〃) 0.40	(〃) 10.11	(3.0) 3.18	(〃) 0.294	—	—	—
	V-3	(〃) 0.070	(〃) 0.42	(〃) 0.39	(5.0) 7.13	(10.0) 10.20	(〃) 0.202	—	—	—

Note: () = Aimed composition

Table 4. Aimed and resulted analytical compositions of selenide containing samples.

Condition	Element Group	C	Si	Mn	Cr	Mo	Se	Al	S	O
Air melting	A _{Se} -1	(0.11) 0.08	(0.40) 0.19	(0.65) 0.54	(10.0) 9.5	(0.3) 0.30	(0.3) 0.49	(0.02) 0.023	0.052	0.015
	A _{Se} -2	($\frac{\text{〃}}$) 0.13	($\frac{\text{〃}}$) 0.40	($\frac{\text{〃}}$) 0.43	($\frac{\text{〃}}$) 10.8	(3.0) 2.90	($\frac{\text{〃}}$) 0.29	($\frac{\text{〃}}$) 0.016	0.041	—
Vacuum melting	V ^o _{Se} -1	($\frac{\text{〃}}$) 0.08	(0.35) 0.40	(0.50) 0.43	($\frac{\text{〃}}$) 10.25	(0.3) 0.31	($\frac{\text{〃}}$) 0.19	—	0.028	0.004
	V ^o _{Se} -2	($\frac{\text{〃}}$) 0.05	(0.35) 0.42	($\frac{\text{〃}}$) 0.42	($\frac{\text{〃}}$) 10.08	(3.0) 3.02	($\frac{\text{〃}}$) 0.34	—	0.039	—

Note: () = Aimed composition

解 (Mn-Si のみ添加) について4つの条件により溶製した場合について S, Se, Zr, などの元素の添加により生成する快削性介在物の組成, 大きさ, 分布などの形態, 挙動に関する研究を行なった. また同時に鍛造加工による介在物の変形などについても調べた.

(1) 試料

i) 供試材の溶製

供試材の溶製は 10kg 用高周波誘導炉および真空溶解炉で行なった. 試料の化学成分は Table 3, 4, に示すごとくで, 溶解酸素状況と脱酸剤の種類により基本的に A, A', V, V^o の4グループにわけられる. 原料としては, A, A_{Se}, V^o, V^o_{Se} グループの溶解材料には平炉鋼を再溶解した圧延材 (C: 0.3~0.4%) とスエーデン鉄 (加炭材として配合) を用い A', V, V_{Se} グループの溶解材には電解鉄と S45C 材を用いた. Cr, Mo, の各元素はいずれも純金属で添加し 1550°C で硫化鉄 (FeS₂) を添加後 Mn-Si-(Al) で脱酸した. (Zr, Se は脱酸後投入). 真空溶解のさいは成分調整後 Ar ガスを封入してから FeS₂, Fe₃O₄, (Se) などを順次添加し, 鋳込みはいずれも 1500°C 前後で 7kg 鋼塊 (T, 75角×B, 70角×130mm) に金型鋳造した. A, A', A_{Se}グループはいずれも Al 脱酸 (0.5g/kg) を行なっており, V, V^o, V_{Se}, グループでは Mn-Si による仕上脱酸を行なっている. Aグループでは再溶解材料を配合したため溶鋼の酸化度が高くなっているが, A' グループでは溶鋼の酸化度が低く精錬され適当な Al 脱酸が行なわれている. さらに V^o グループはVグループに比べ Fe₃O₄ (O=0.010%) を添加したため酸素含有量が高くなっている. なお溶鋼中へ添加したOの一部はSとの反応によりガス相に逃れO, Sともに歩留りは低かった.

ii) 試料の鍛造加工

各グループの鋼塊中に生成する硫化物の加工による延

伸度を比較するため, B部について鍛造比 4, 16の2段鍛造加工を 1150°C で行なった. (終了温度: 950°C).

(2) 実験結果

i) 鋼塊のマクロ試験

鋼塊中心部より採取したマイクロ試片についてサルファープリント法によりSの偏析を調査したが, Sのいちじるしい偏析は認められなかった.

ii) 鋼中介在物のミクロ観察

鋼塊中央部よりマイクロ試片を採取し L 面を鏡した (×400, 1000). この結果鋼塊の表面部と中心部では凝固のさいの冷却速度の差により析出粒子の大きさにかなりの相違を認めた. 試料 A-2 について得られた結果を Fig. 8 に示す. このため以後の実験では表面部から 25 mm 附近の観察を主体として行なった. まず硫化物を各グループ別に観察した結果を報告する.

まず Mo: 0.3% を添加した場合の介在物分布状況を Photo. 5 に示す. Aグループでは硫化物の分布が粒界だけでなく粒内にも相当観察され, これら硫化物は明灰

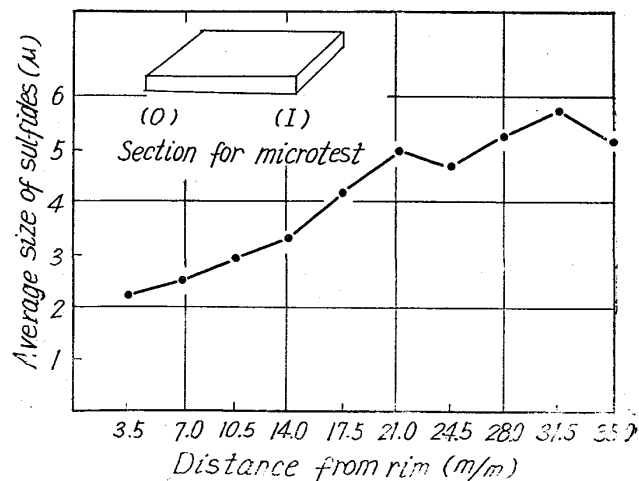


Fig. 8. Size distribution of sulfide in A-2 sample.

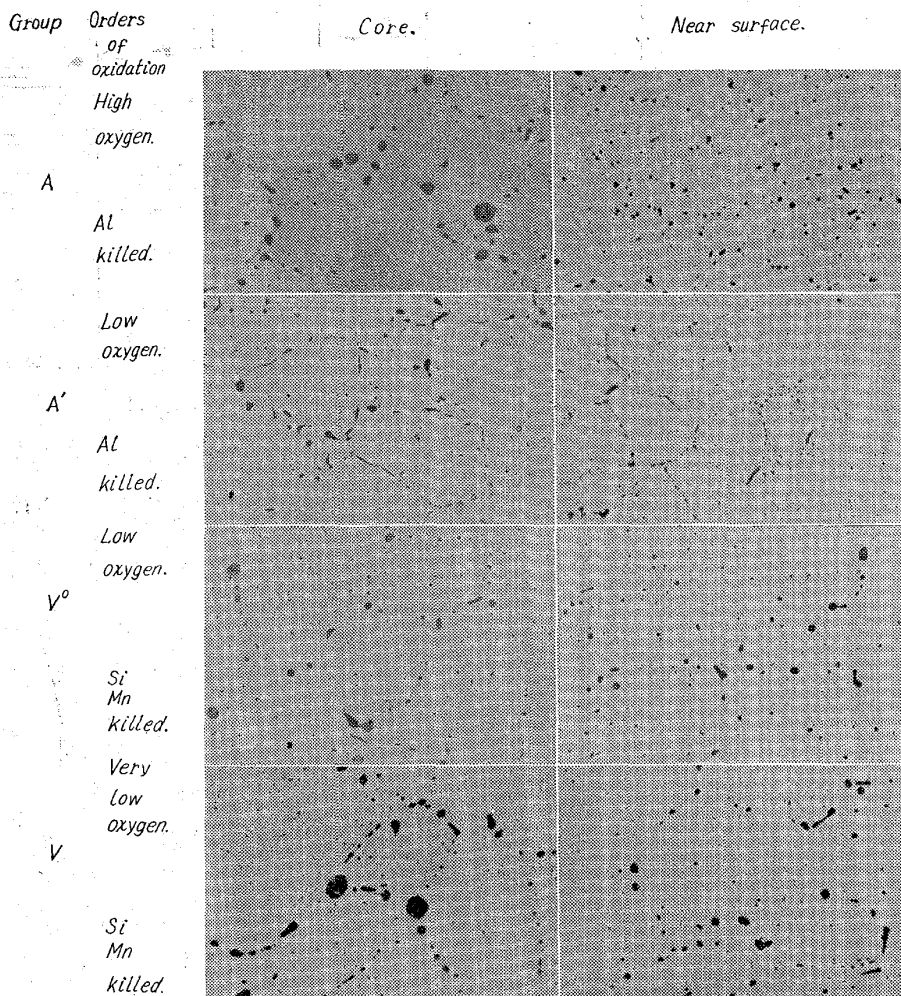


Photo. 5. Microphotograph of distribution of sulfide inclusions in each group ($\times 500$ non-etch) (1/3)

色を呈する部分 (MnS 系と考えられる) および淡橙色を呈する部分 (Cr-sulfide と考えられる³⁾) の 2 相より形成されており介在物内には Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が核として存在することが多い。1 例を Photo. 6 (a) に示した。

A' グループでは硫化物が共晶形に析出しており、析出時の介在物はほとんど明灰色を呈する 1 相より内部に Hercynite 系酸化物は認められない。V° グループでは硫化物はほとんど粒界に析出しており A, A' グループに比較して非常に微粒の析出物が見られ明灰色を呈するものがほとんどを占める。V グループは V° グループより結晶粒界に析出する傾向が強く析出時の大きさには比較的大粒のものと微粒のものの 2 種が観察され前者には A グループと同じく一部に 2 相を呈するものが認められる。Photo. 6 (b) に 1 例を示す。

Mo : 3% を含有する試料は 0.3% ベース材とほぼ同

一の傾向を有する。Mo : 10% を添加した試料中に生成する介在物の形状は Mo : 0.3, 3% ベース材とあまり変わらないが色状はこれらと全く異なつた様相を見せ、各グループともやや橙色を帯びた明灰色 1 相の介在物を生成する。

(これは前記した 2 相の混合色に一致している。)

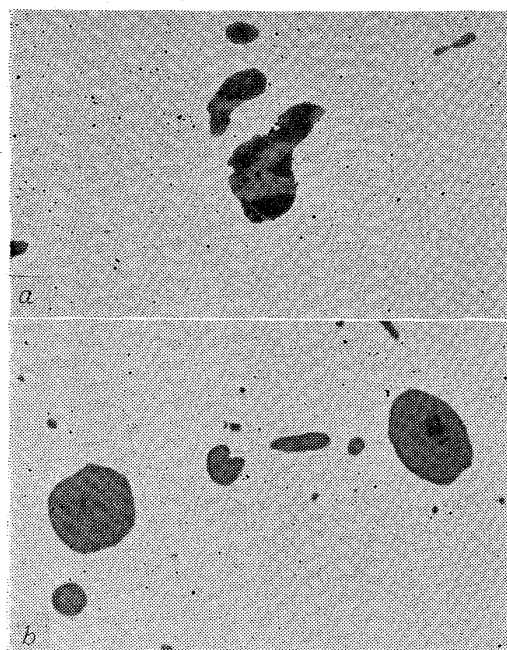
Zr を添加した A-4 試料では介在物の分布、組成ともに A-1 とほとんど変らないが硫化物と包合した ZrN が認められこれは鍛造加工でも変形しないことが確かめられた。またこれら硫化物内にはティ形状の黒色相の認められることが多い。

つぎに Se を添加した A_{Se}, V°_{Se} グループでのミクロ組織を Photo. 7 に示した。Mo : 0.3% を添加した試料では微細で丸粒状のセレン化物が粒界、粒内に均一に分散して認められるが Mo : 3% のものでは大粒に成長したものが存在している。A_{Se} グループではセレン化物中に酸化物との微細な共晶組織が存在するほか、生成時の核と判断される Hercynite もかなり認められる。一方 V°_{Se} グループでは介在物中に Silicate 系酸化物を包含しては

いるがセレン化物内は 1 相であり微細な共晶組織の認められるものはなかつた。A_{Se}-2 を Photo. 8 に示す。

つぎに鍛造試料についてミクロ観察を行ない介在物の変形状態を定量的に測定することを試みた。A-1, A'-1 での測定結果を Fig. 9(a)(b) に示す。鑄込み状態での硫化物の大きさは縦横の長さの平均をもつてその硫化物の径とし、鍛造材については延伸した長さを測定し縦軸に頻度 (%) を示した。A'-1 では延伸した硫化物の塑性少なく破断するのが認められ鍛造比 16 では 2 μ 程度の微粒硫化物がいちじるしく増加している。V°-1, V-1 の各グループではこのような現象が認められずむしろ A-1 グループに近い傾向が見られた。

つぎに介在物の可塑性の測定を試みた。鍛造材中の介在物の可塑性 P はマトリックスとの対比において次式によりあたえられる⁵⁾。



(a) A-1 (2-phase and hercynite core are observed) $\times 2000$ (1/2)

(b) V-2 (1-phase and silicate core are observed) $\times 3000$ (1/2)

Photo. 6. Sulfide inclusions in as cast steel.

$$P = \frac{b'/a'}{(A_1/A_2)^{3/2}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで A_1/A_2 : 鍛造比

a': 介在物の最小径 (いずれも回転ダ円体)
b': 介在物の最大径 (とみなす)

いま各グループの鍛造比 16 の場合における可塑性を求め、各グループの検鏡結果とともにとりまとめると Table 5 の結果が得られた。この結果 A グループは A' グループに比べて可塑性が大であり V° グループでは V グループに比べて可塑性が小となっている。A, A_{se} グループでは介在物内に Hercynite 系酸化物が核として存在しておりこれは鍛造加工で変形しない。V, V°, V°_{se} グループでは介在物内に Silicate 系酸化物が核として存在しておりこれは鍛造加工によつて硫化物と一緒に容易に延伸するのが観察される。1 例を Photo. 9 に示す。セレン化物は非常に可塑性が悪く鍛造比 16 でも糸状には延伸しない。

iii) X線マイクロアナライザーによる介在物の同定

前報と同様の X線マイクロアナライザーを用い、A-1, A-4, A'-1, V°-3, V-1, A_{se}-1, V°_{se}-1 の各試料について Fe, Mn, Cr, Mo 各元素の検出を行なった。この結果 A, A' グループの試料の計測値は場所による変動が多く、平均して Mn:Cr=1:1~1:2.3 で、V, V° グループでは Mn:Cr=1:1~1:3 を示し、また Mo

Orders
of
oxidation
High
oxygen.

A_{se}-1
(Mo 0.3%)
Al
killed.

High
oxygen

A_{se}-2
(Mo 3%)
Al
killed.
Low
oxygen.

V°_{se}-1
Si
Mn
killed
Low
oxygen.

V°_{se}-2
Si
Mn
killed.

Core.

Near surface.

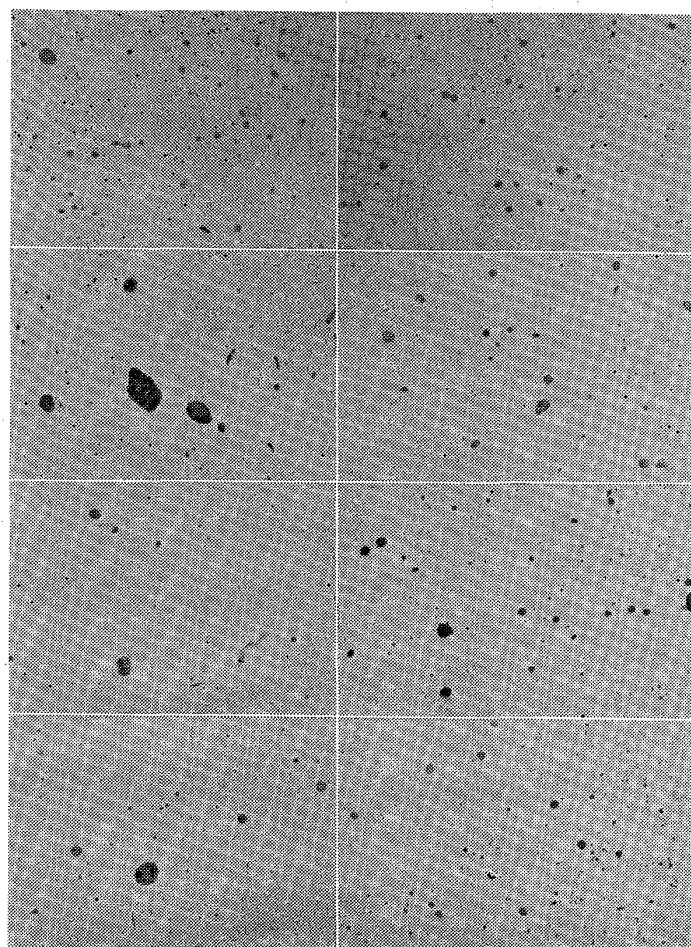
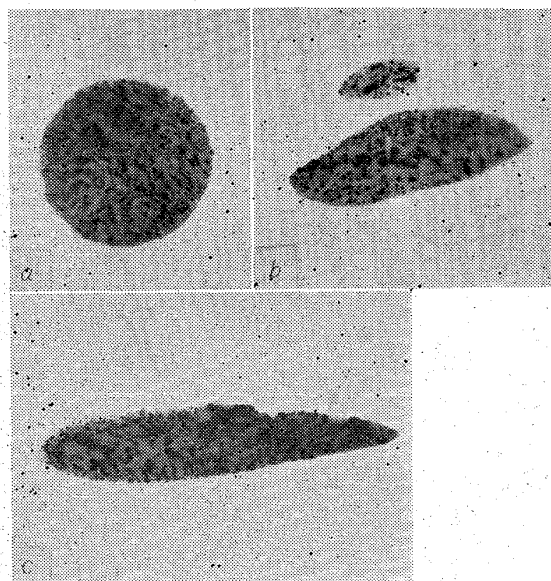


Photo. 7. Microphotograph of distribution of selenide inclusions in each sample. ($\times 500$ non-etch). (1/3).

は大部分の試料では極少量のみ検出された。Fe は試料によりかなりの相違が認められ、一定の傾向が認められなかった。以上の結果から S 系介在物については MnS, Cr-Sulfide がその主体をなしているものと思われる。

また各試料について Fe, Mn, Cr, Mo の各元素の走査を行ない介在物内における各元素の分布を調査した。A-1, V°-3 の結果を Fig. 10 に示す。

まず A-1 試料においては Cr, Mn の量にいちじるしい変動が見られ Cr の増加域においては Mn の低下するのが認められる。これは前節のミクロ組織観察で 2 相硫化物の認められることから説明される。V°-3 ではこのような傾向が認められず Mn, Cr とともに一律に増加するのが認められ先のミクロ観察で 2 相が中間相ないし固溶体を形成するため 1 相として認められる結果とよく一致している。またこの試料は Mo:10% を添加しているにもかかわらずマトリックスから介在物内への Mo の



(a) as cast (b) after forging (f.r. 4)
(c) after forging (f.r. 16)
×3000 (1/2)

Photo. 8. Microphotograph of selenide inclusions in A_{Se}-2 steel.

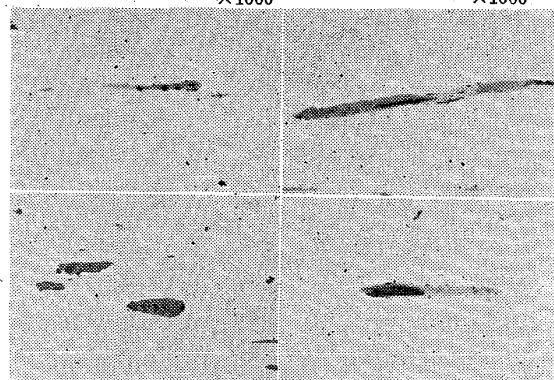
濃化は認められない。

セレン添加試料については A_{Se}-1, V^{Se}-1 の測定を行ないその結果介在物中への Mn の濃化のいちじるしいことを認めた。Cr との比は Mn:Cr=1:0.75~1:0.6 でありいずれも Se が約半量検出されている。また Al, Si の濃化がわずかながら認められる。これらの結果より Se 含有試料中では Mn および Cr のセレン化物の存在が予想される。また Mo のセレン化物の可能性は少ない結果であった。

(a) Sulfide inclusions in A-1, V-1

×1000

×1000



×400

×1000 (2/5)

(b) Selenide inclusions in A_{Se}-1, V^{Se}-1.

Photo. 9. Sulfide and selenide inclusions containing hercynite or silicate inclusions in as forged state (f.r. 4).

iv) 電解分離残渣のX線回折法による介在物の同定

本実験ではクエン酸ソーダ法を用いて電解分離実験を行ない得られた残渣のX線回折を前実験と同一条件で行なった。電解分離装置も前実験と同型のものを使用した。各グループの電解分離条件は次のように決定した。

電解液: 0.5NHCl+5%Na Citrate+1%KBr

電流密度: 20~30mA/cm²

電解時間: 10~20 hr

各試料の残渣抽出率は 0.3~3% 程度でかなりのマトリックスが残渣中に混入しX線回折を困難にするため、これを磁気分離法でできるかぎり除去した。S 添加試料についての結果を Fig. 11, 12 に示した。まず Mo :

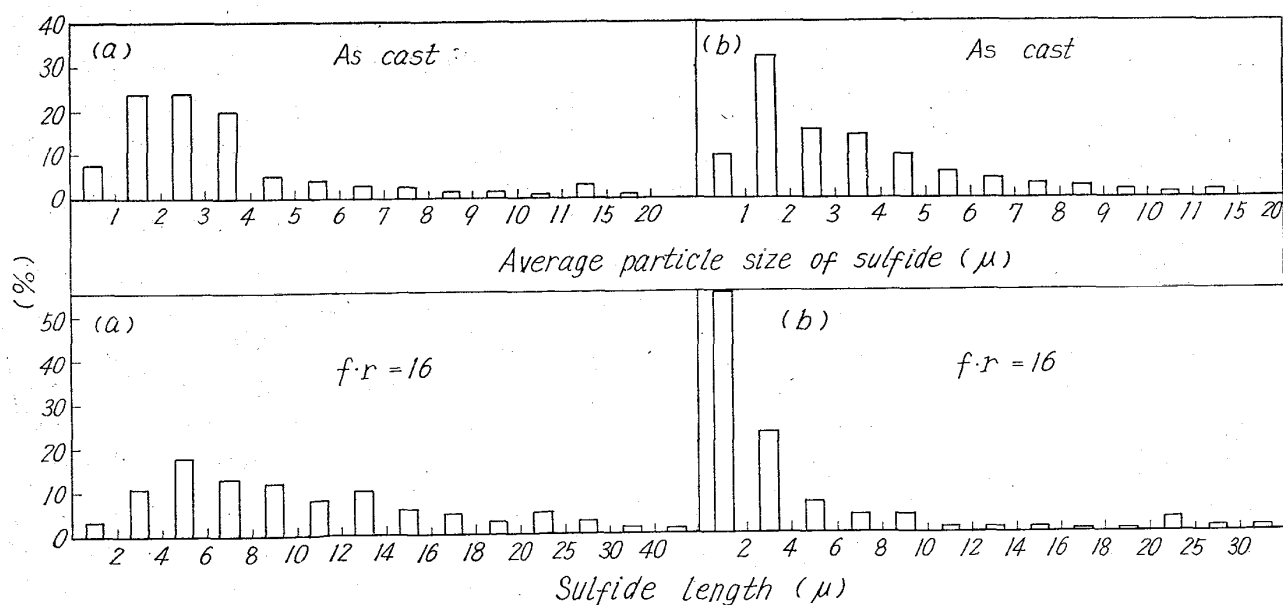


Fig. 9.(a) Sulfide size distribution in A-1 sample.
(b) Sulfide size distribution in A'-1 sample.

Table 5. Results of microscopic examination of sulfide inclusions.

		1 Mo=0.3%	2 Mo=3.0%	3 Mo=10.0%	4 Mo=0.3%, Zr=0.15%
A	t s o p	I ₄₀ +I _{c60} 3.2μ 30% spinel p=0.15	I ₄₀ +I _{c55} 3.6μ 35% spinel p=0.10	I ₄₀ +I _{c60} 3.7μ 30% spinel p=0.08	I ₃₅ +I _{c65} 3.8μ 10~20% spinel p=0.12
A'	t s o p	I _{c95} 2.6μ None p=0.03	I _{c100} 1.8μ None p=0.02	I _{c90} 3.2μ None p=0.05	t: Precipitation type s: Average size of sulfide (in μ) o: Oxide observed in sulfide (frequency%) p: Plasticity of sulfide $p = \frac{b/a}{(A_1/A_2)^{3/2}}$ A ₁ /A ₂ : Forging ratio a: Minor axis of inclusion b: Major axis of inclusion
V°	t s o p	I _{c90} 3.4μ 50% silicate p=0.05	I _{c90} 3.3μ 20% silicate p=0.06	I _{c90} 3.9μ 20% silicate p=0.05	
V	t s o p	I _{c95} 3.6μ 30% silicate p=0.13	I _{c95} 3.6μ 5% silicate p=0.14	I _{c95} 4.0μ 5% silicate p=0.09	

0.3% ベース材では各グループごとにいちじるしい差異が認められる。まずAグループでは α -MnS, Cr_2S_3 , Cr_{23}C_6 の回折線に一致する結果が得られ2種の硫化物の形成されていることがわかる。これに対しA'グループでは α -MnSのみが認められ Cr_2S_3 , Cr_{23}C_6 は存在していない。これは前節のミクロ観察結果と定性的に一致する。すなわちAグループの硫化物中に明灰色を呈する部分と淡橙色を呈する部分の2相が存在することを報告したが前者がFe, Crを固溶した α -MnS構造(NaCl型 $a=5.22\text{\AA}$)をもち、後者がMnを固溶した Cr_2S_3 に近い組成および構造(hexagonal type $a=5.94$ $c=16.6\text{\AA}$)をもっているものと考えられる。A'グループではX線マイクロアナライザーによりAグループと同程度のCr量の存在が認められているにもかかわらず α -MnSのみ認められ、これはMnSに対するCrの固溶する度合いが数10%におよぶためであろうと考えられる。Vグループでも α -MnS, Cr_2S_3 の2相が観察されるが Cr_2S_3 の生成量はAグループと比較してごくわずかである。Zrを添加したA-4もA-1とほぼ同一傾向をとっておりこれはZr

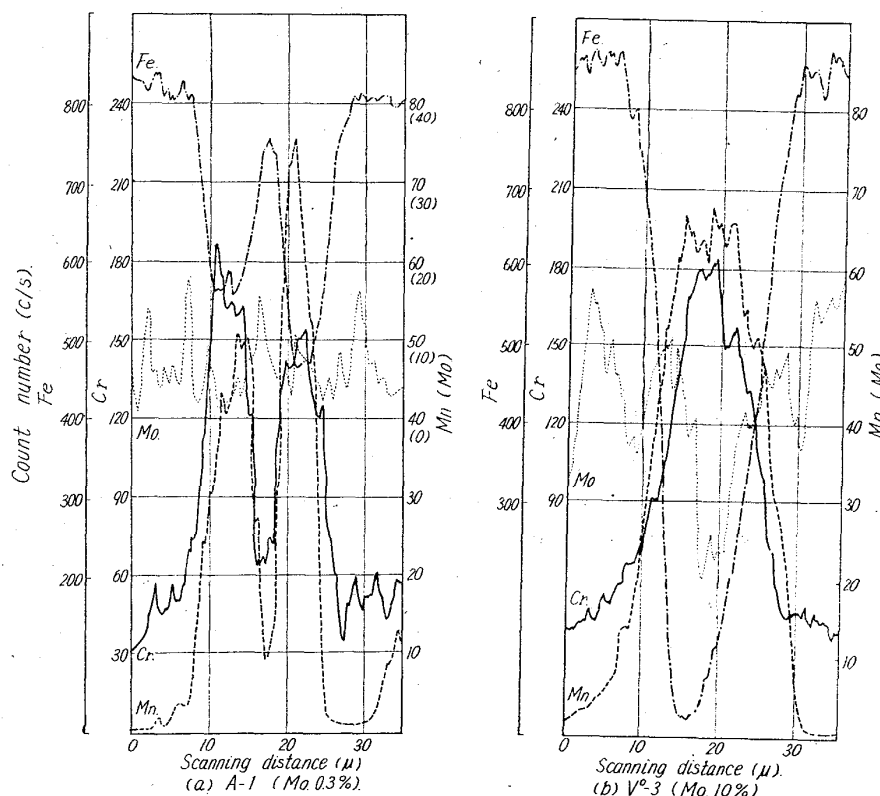


Fig. 10. Count number against scanning distance obtained by X-ray microanalyser in A-1 (Mo. 0.3%), V°-3 (Mo. 10%) sample.

添加量が少なくNとも作用し溶鋼の酸化状況をほとんど改善しなかつたためと考えられる。

Mo: 3% ベース材についてはいずれにも Cr_2S_3 の生成傾向の増大が認められてきている。しかし各グループの間にはMo: 0.3% ベース材に見られる傾向がそのままではまる。

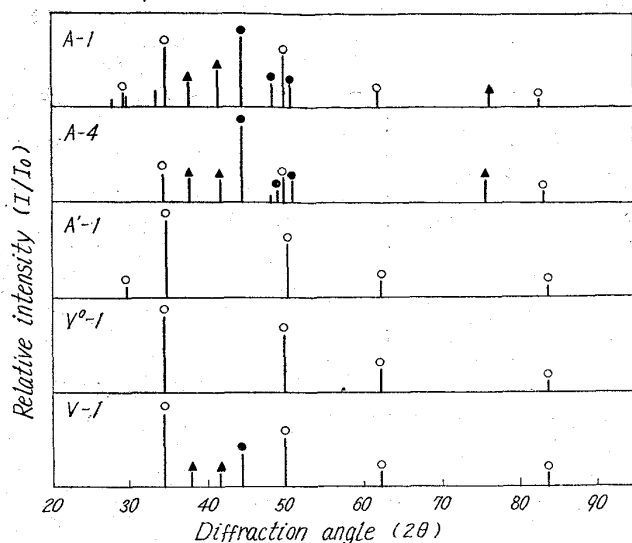


Fig. 11. Relative intensity against diffraction angle obtained from electrolytic residue. (Mo. 0.3% Base sample).
○ α -MnS ● Cr_2S_3 ▲ Cr_{23}C_6

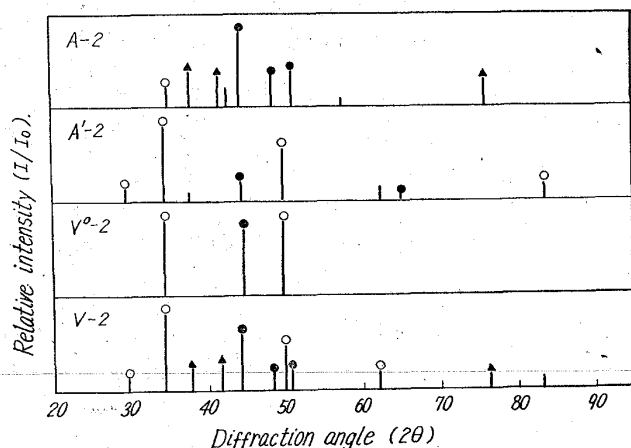


Fig. 12. Relative intensity against diffraction angle obtained from electrolytic residue. (Mo. 3% Base sample).
○ α -MnS ● Cr_2S_3 ▲ Cr_{23}C_6 .

つぎに Mo 10% のものについて見るとこれらは α -MnS, Cr_2S_3 と全然異なる回折線となり前者と一致せず 6 方晶系であるが軸比が甚だ大であり、構造の詳細は決定できなかった。しかし X 線マイクロアナライザーの結果は Cr, Mn がこれらの主成分を形成するので (Fig. 10(b) 参照), あるいは Cr_2S_3 固溶体のごとき $\text{Cr}_x(\text{Mn})_y\text{S}_2$ の組成を有する 6 方晶系の相を形成するものと考えられる。

つぎに Se を添加した A_{Se} , $\text{V}^{\circ}_{\text{Se}}$ 各グループの X 線回折結果を Fig. 13 に示す。セレン化物の析出時の晶系もやはり硫化物での結果と同様 Mo 添加によつて変化する形跡がありこの効果は Mo : 3% ですでに観察され

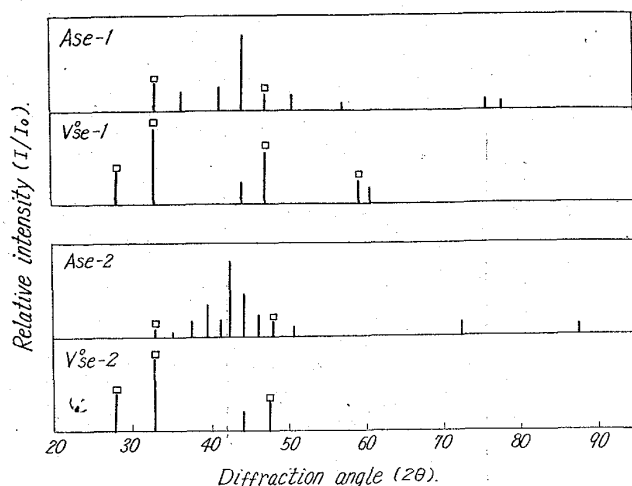


Fig. 13. Relative intensity against diffraction angle obtained from electrolytic residue (Above; Mo 0.3% Base. Below; Mo 3% Base.) □ α -MnSe.

ている。 $\text{A}_{\text{Se}-1,2}$ $\text{V}^{\circ}_{\text{Se}-1,2}$ においては α -MnSe (NaCl 型 $a=5.46\text{\AA}$) が析出相として認められ Al 脱酸を行なったものと Mn-Si 脱酸を行なったものの差異が硫化物の場合よりもいちじるしい。これは前節の X 線マイクロアナライザーによる測定でセレン化物中に Cr, (Al), (Si) の認められる結果より α -MnSe に Cr の固溶する以外に SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 などの酸化物の溶解する度合いが硫化物に比べていちじるしいことを示唆するものと考えられる。なお α -MnSe 以外の回折線の解析はできなかった。

(3) 考 察

1) 硫黄添加試料について

まず Table 3 に示す試料の化学成分についてみると C は添加量 0.11% に対し大気溶解の場合 0.08~0.13% (Al 脱酸), 真空溶解の場合 0.05~0.08% (Mn-Si 脱酸) 程度であり後者では C が脱酸剤として働くため歩留りが低い。つぎに S の歩留まりも真空溶解材のほうが少し低く、酸素を添加した V° グループでは 0.2% の低値をあたえた。

ついで全試料中の硫化物の分布状態について見ると前述したとおり各試料でかなりの相違が観察されこれを Table 5 にまとめた。本結果から A, V°, V グループでは後者になるほど硫化物の粒界に析出する傾向の大であることがわかる。これは同表に示す酸化物の存在状況によつて説明できる。すなわち A グループでは Al 脱酸を行なったにもかかわらず溶解時の溶鋼の酸化がいちじるしかったためマトリックス, 硫化物中にやや赤紫色を呈するスピネル系酸化物 $\text{FeO}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ が多数存在しているが V, V° グループでは黒色のシリケート系酸化

物 ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ を主体とし少量のアルミナを含む) が酸化物のほとんどを占める。

Aグループでは δ 鉄の初晶が析出する時期にすでにスピネル系酸化物が存在しているためこれが硫化物の核となり初晶粒内に析出する確率が高くなる。したがって粒界に鎖状に析出する量が少ない。これに対し V° , Vグループではシリケートの反応析出温度が低いいため前述の核作用が δ 鉄のほとんど凝固した低温で行なわれるため初晶粒界に鎖状に析出する硫化物がほとんどを占めるようになる。 V° , Vグループの間には硫化物の分布状態に若干の差が認められるがこれは融液相中のSおよびOの量に原因するものと考えられる。またA'グループはA, V° , Vグループとまったく異なり、一次品の凝固後半にマトリックスと硫化物の共晶組織の析出が多くみられる。これはA'グループにおいては溶鋼の酸化度が低いためスピネル型の酸化物は形成されず微細な純粋の Al_2O_3 が脱酸生成物として形成される。これは硫化物と濡性 (wettability) をほとんどもたないため微細アルミナの核作用は期待できず、この場合他に核作用を営む微量不純物も少ないため (材料配合に電解鉄使用) Fe-Mn-S系の共晶域まで過冷されてから硫化物の析出を起こすことがA'グループの特異な組織の原因と考えられる。一般に凝固のさい析出する硫化物はなんらかの形で酸化物系介在物による核作用の影響を受けると考えられ、その分布状況から過冷状態への判断も推考される。

ついで析出硫化物の組成を各グループごとに観察する。まずMo: 0.3% ベース材ではAグループで2相硫化物の認められるのに対しA', V, V° グループではこれがほとんど認められない。X線マイクロアナライザー、電解分離残渣のX線回折結果からこれら2相の硫化物は $\alpha\text{-MnS}$, Cr_2S_3 に近い組成を有するものとみられ、Aグループにのみ2相の認められる原因としては溶鋼中のCおよびO量の変化がその成因と関連を有する。

Mo: 3% ベース材ではこのような傾向が同じく認められるが Cr_2S_3 相の生成量が全体的に増加している。さらにMo: 10% ベース材では0.3%, 3%の場合と異なり $\alpha\text{-MnS}$ と Cr_2S_3 の合成された中間相ないしCr量の多い固溶体と考えられる相が観察され、そのX線回折図形は他の2者と著しく異なっている。これらの事実より低炭素高クロム鋼中のC, O, Moの各元素は $\text{Mn} + \text{S} \rightarrow \text{MnS}$ なる反応の進行より誘発される $2\text{Cr} + 3\text{S} = \text{Cr}_2\text{S}_3$ の反応傾向を増大させるものであろう。さらにMoの10%は Cr_2S_3 の生成傾向をいちじるしく増大するため $\text{Cr}_x(\text{Mn})_y\text{S}_z$ なる中間相ないし固溶体を

形成するものと推察される。

酸素が鋼中硫化物の可塑性を低下させることについては従来から報告がなされているが本報でもTable 5においてすでに可塑性の計算を行なった。これによるとMo: 10% 添加した試料はマトリックスの硬化を示すと同時に硫化物は他のものに比し可塑性が悪い。この原因は上述のごとくMoの低い試料において硫化物が2相よりなっているのに対し本試料では単一相のCrに富み若干のMoを含む固溶体相を形成することによるものと考えられる。

さらにA, Vグループの硫化物の可塑性にはあまり差が見られないが酸素を添加した V° グループの硫化物の可塑性は他と比較してかなり低くなっている。一方[O]の低いと考えられるA'グループの微粒共晶硫化物は熱間加工によりほとんど伸びていない。これは硫化物が小さく硫化物に働く剪断応力が小さいことも一因であるが、同時に前述のごとく $\alpha\text{-MnS}$ 中に相当多量のCrを固溶するのとも一因と考えられる。

本クロム鋼の凝固する1500°C程度の温度域におけるFeS, MnSの生成自由エネルギーを考察すると、それぞれ17.7, 40.4 Kcal/mol⁽¹⁰⁾であり、 MoS_2 , Mo_2S_3 の17.1, 51.2 Kcal/mol⁽¹⁰⁾の値と比較すると MoS_2 の値はFeSよりも小さく鋼中に生成する可能性は少ないし Mo_2S_3 は1/3値の17 Kcal/molをとるとFeSの生成自由エネルギーの近辺にあり、介在物相中に濃縮して存在する可能性は少ない。本実験でもこれが一応否定された。これはCr-Sulfideの生成自由エネルギーが不明であるが(Mo_2S_3)の値よりかなり高いことを示唆するかもしれない。なお熱力学的考察をするには溶解 (dissolution) や界面 (interface) のデータが不十分である。

Zr添加を行なったA-4では介在物内の相が他の系に比して固有の特徴を有し内部にティ形状の黒色相の認められることが多いこと以外他のA試料と明瞭な差異を認めなかつた。これはZrが0.15%と低く酸化物、窒化物として析出するZr量がかなりありZrSとなる量が少なく、結局他の条件元素であるC, Oの影響の方が凝固機構に大きくきいてきたためと考えられる。

2) セレン添加試料について

Se添加試料でもほぼ同一の傾向が観察されるがMoの効果はさらに顕著であり $\text{Cr}_x(\text{Mn})_y\text{Se}_z$ の組成の固相がMo: 3% ベースですでに観察されている。また酸化物との溶解度は硫化物よりもずっと高く介在物内に共晶状に晶出するのが観察される。Mn-Si脱酸を行なったものではこのような共晶は観察されずその主組成は α

-MnSe によつて形成されていることがわかった。

IV. 総 括

低炭素含硫黄鋼については硫化物の生成におよぼす C, S, Mo の各元素の影響をしらべた。鋼中の 2 種類の硫化物系介在物の量を定量的に示すため顕微鏡による測定を行なつた結果は抽出介在物の X 線回折結果とほとんど一致し同一傾向が得られた。

C=0.1%, Mn=0.6%, S=0.25% のベース材に対して各元素変動の影響は次のごとくであつた。

1) S を増すと硫化物系介在物は大型 FeS が増し上部に凝集成長して浮上する傾向が見られた。これらは MnS 系介在物と同様丸球状に析出しほとんど網状に析出しなかつた。

2) Mo を 0~2% まで増加させると硫化物系介在物は FeS より MnS への変化し、一次晶粒内および粒界に粒状に分散析出する。介在物相は α -MnS の構造のものを主とし Mo の濃縮はみとめられなかつた。

3) C を 0.4% まで増加させると FeS 系介在物の粒界に析出する傾向がいちじるしくこれらは網状に発達して粒界を占める。

4) 上記の結果には凝固時の鋼中の S に対する諸元素の作用と同時に C, S に関連した O の影響も考慮しなければならない。

さらに低炭素高クロム鋼中の硫化物およびセレン化物の挙動について形態学的な調査と同定研究を行ない次の結論を得た。

1) 低炭素高クロム鋼中の硫化物の分布状態は溶鋼の酸化状況、脱酸方法によつて異なり、その履歴に特有の形態を生じる。これは溶鋼の冷却時に生成する酸化物の組成、分布ならびに硫化物とのヌレ特性などと密接な関連を持つていようである。

2) Mo : 0.3% を含有する低炭素高クロム鋼中の硫化物は Cr を多量に固溶した立方晶系の α -MnS の 1 相ないしこれと Cr_2S_3 の 2 相よりなりその析出状態は鋼中の C, O の量によつてかなり左右される。

3) 本実験の範囲では Mo は単独の硫化物を形成せず他の硫化物系介在物中にあまり濃縮を示さないように見えるが α -MnS, Cr_2S_3 の析出状態に変化をあたえ Cr_2S_3

の析出量を増大させ、さらに Mo : 10% では特殊の单相硫化物を生成させ、その可塑性は 2 相硫化物に比較していちじるしく低い。これは高モリブデン系快削鋼に 1 つの指針をあたえるものであろう。

4) Al 脱酸条件のよい場合にみられる微粒共晶硫化物は熱間加工でほとんど変形しないが、この一因は α -MnS 中に多量の Cr を固溶するためであろう。

5) 本実験に使用した鋼種に Zr を 0.15% ほど添加したが硫化物の組成および析出状態にいちじるしい影響は見られなかつた。

6) Se は S と類似した性質を有し本鋼種では Cr を固溶する MnSe を形成する。また硫化物に比較して可塑性が低く熱間加工で糸状に伸びがたい。セレン化物において Mo の影響は S と同様析出時の組成に対する変化がみられ、また酸化物を高温でかなり溶解するものと考えられる。

終りに本研究実験に熱心に協力された半明正之、小林辰彦、谷地重男、北原宣泰の諸氏に謝意を表します。

文 献

- 1) L. VLACK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 45 (1953), p. 741~757
- 2) F. W. BOULGER: A.S.T.M. Reserch report paper, May (1958), p. 80
- 3) 西沢, 金子, 玉置: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 328~331
- 4) 西沢, 金子, 玉置: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 560~564
- 5) R. VOGEL et. al.: Arch. Eisenhüttenw. 6 (1933), p. 495~500; 11 (1937), p. 41~54; 12 (1938), p. 261~267; 11 (1938), p. 457~462; 15 (1942), p. 413~418, 551~565; 33 (1961), p. 879~882
- 6) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 312~318
- 7) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 299~304
- 8) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 837~841
- 9) A.I.S.I 規格
- 10) J. ELLIOTT: Thermochemistry for steelmaking, 1 (1960)