

刃物鋼の諸性質に及ぼすSの影響(第1報)

Effect of S Content on the Properties of Cutlery Steel (The 1st Report)

小 柴 定 雄*

Sadao Koshiba

菊 田 光 男**

Mitsuo Kikuta

内 容 梗 概

刃物鋼の諸性質に及ぼす微量Sの影響を研究するため砂鉄系原料鉄を用いS含有量を0~0.06%に変えた5種の試料について変態点そのほか熱处理的な諸性質について調べた。その結果Mnを含むためか本成分範囲内のS量では可鍛性に影響なくA₁点はほとんど変化しないが、油焼入ではややトルースが発生しやすい傾向にあり、この点むしろ焼入性をわずかに減ずるものと考ええる。焼戻軟化抵抗性はあまり変りないが、400°C以上の焼戻しではSの特に多いものがやや高硬度を示し、焼鈍硬度とS量の関係に近似してくる。結晶粒度は950°C以上でSの多いほどその成長速度を減ずるが、清浄度との関係は明らかでない。本実験結果からSは刃物鋼としての鋼質には不適な元素であると判定される。

第1表 試料の化学成分

1. 緒 言

Sは通常Pと同様に鋼中の不純物として製鉄あるいは製鋼中多少の混入はまぬがれない元素の一つであり、かつ比較的微量の場合も鋼質に悪影響を及ぼす

ものであるが、普通の鋼は多少のMnを共有し、このため微量Sの害はほとんど消去されるものとされている。日立金属工業株式会社の砂鉄系原料鉄から造られる鋼はこのS含有量がよそのものと比較して著しく低いことが一つの特長になつていますが微量S含有量の鋼質に及ぼす影響についてはまだ体系づけられていない。本報告は刃物鋼としての高炭素鋼の熱处理的諸性質に及ぼす微量Sの影響について述べたものである。

2. 試 料

試料は砂鉄系100%の原料を用い50kg高周波炉で熔製した。Sの配合には化学試薬FeS(S計算量36%)を用い原料鉄を熔解C量確認後、十分脱酸鎮静したときこれを投入し、10kg鋼塊に2本宛鑄造した。Sは元来流動性を害し、偏析を生ぜしめ特に熱間脆性を現わすものであるが、本研究試料はそのS含有量が少ないためか各鋼塊を40mm素角に鍛伸後、ロールで各寸法に成形したさいも試料間に加工性の難易は認められなかつた。

S含有量と高温加工性との問題については古くから多数の研究があるが、その多くは低炭素鋼における場合であり、いずれもMnを加えることによりSの害を除く点では一致している。最近の研究ではAnderson⁽¹⁾などのC0.3%以下の場合の例があり、Mn Freeのときは0.017% Sで鍛造不可能になるとし、鍛造可能にすべ

第2表 ガス分析値 (抽出温度 1,400°C)

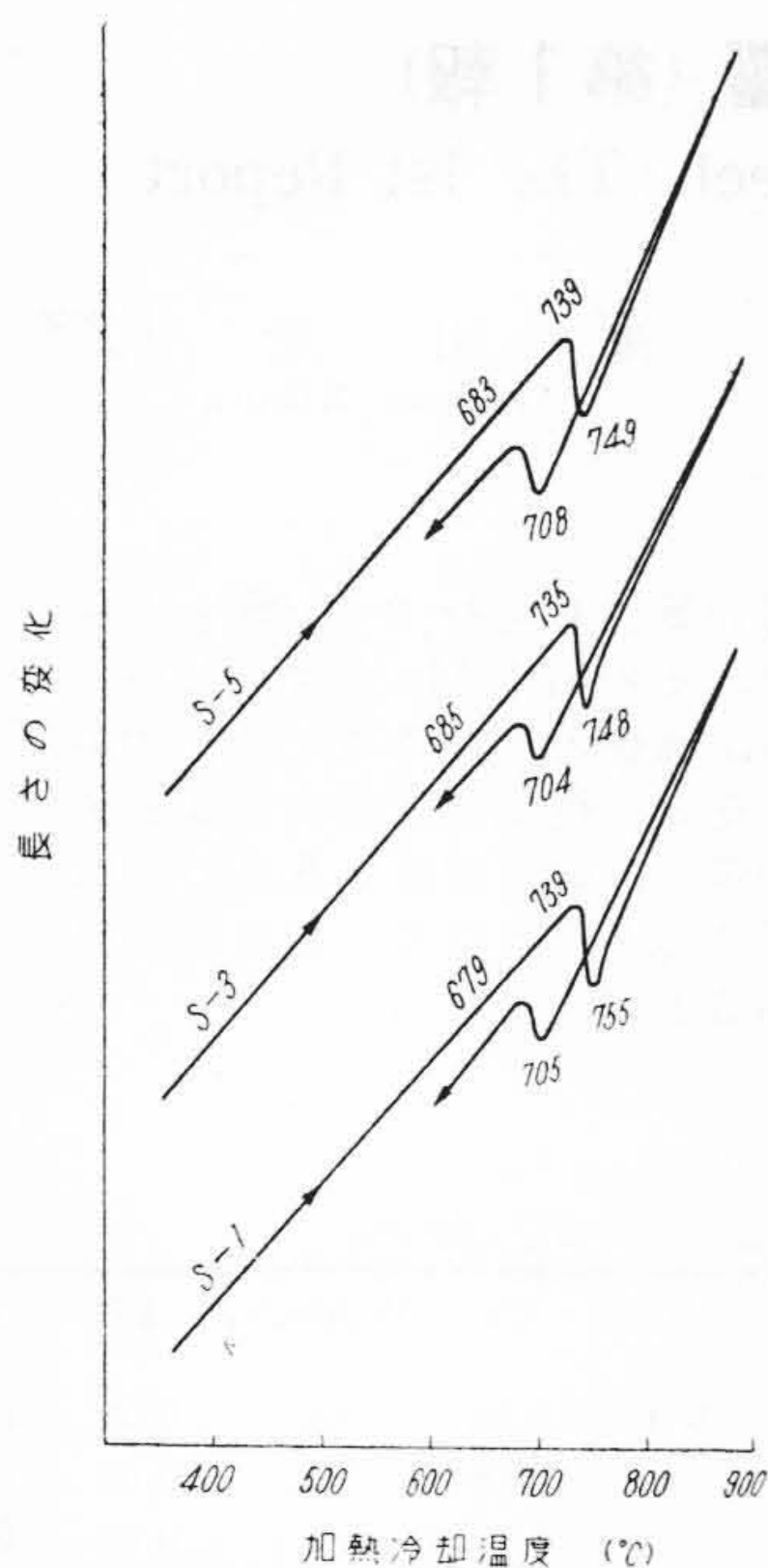
試 料	全ガス量 cc/100g	[H] %	[O] %	[N] %
S — 2	18.52	0.00007	0.0018	0.0193
S — 3	12.55	0.00004	0.0021	0.0116
S — 4	13.74	0.00002	0.0027	0.0122
S — 5	19.35	0.00005	0.0045	0.0144

きMnの最低含有量を実験式で示している。これによると本研究成分ではMn0.12%となる。高炭素鋼の場合にはかなりS含有量が多くてもMnの添加により偏晶反応が高温で生じ硫化物に富む融体を浮上せしめ、FeSがMnSとなるから低炭素鋼における場合より脱硫効果が大であるとの説⁽²⁾もある。

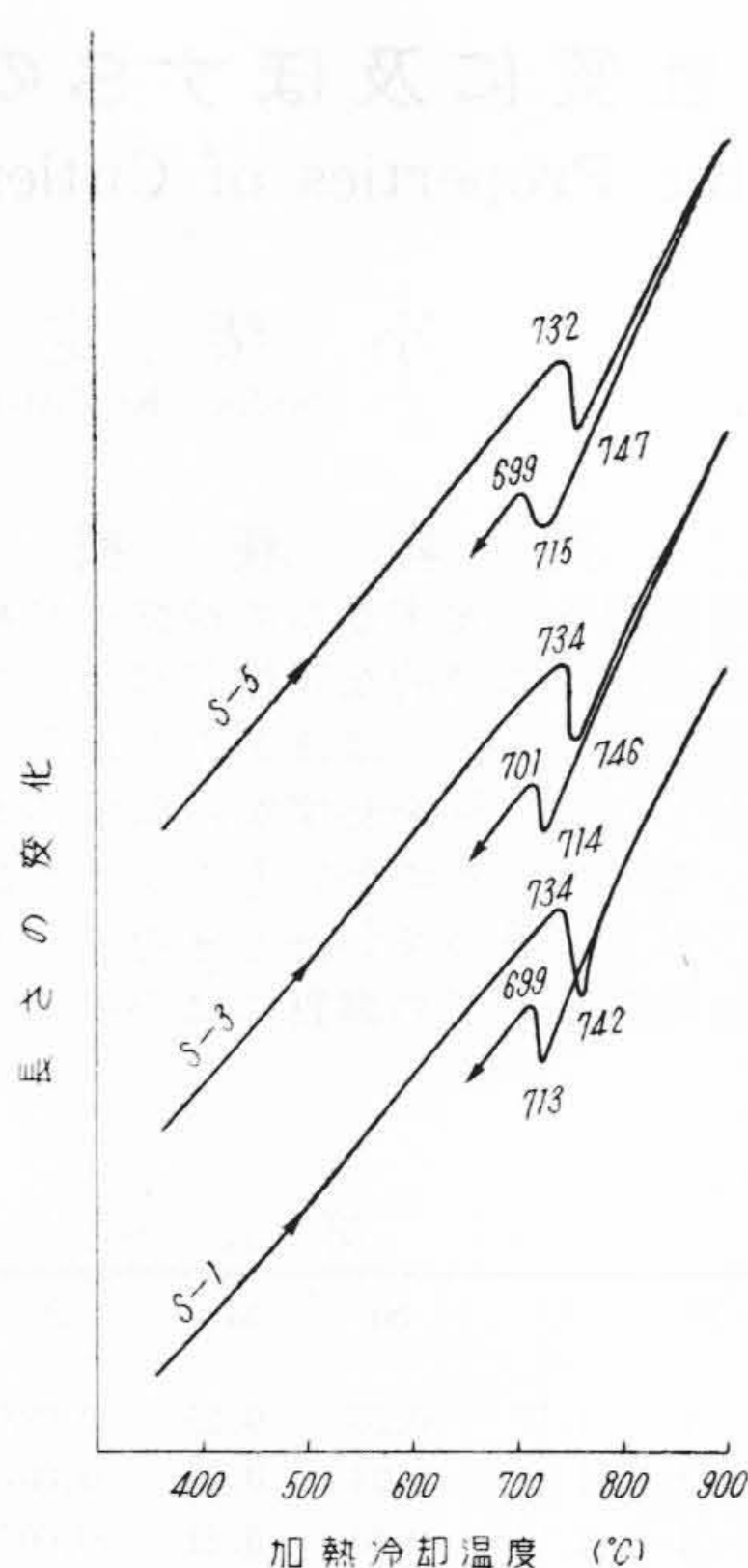
第1表は圧延素材の化学分析値であるが、S含有量は実際投入した計算量よりかなり低い。これはFeSの歩留りのほかに上述のようにMnSとして浮上し脱酸作用が生じたものと考えられるが、投入Sの過半は硫化物として溶けこんでいるものと思われる。なお同表よりC、SiおよびMn量に多少の差がみられるが、この程度の変動はこれら単独元素の影響にかんする筆者らの研究結果からみてほとんど影響しないとみてよい。なお参考のために第2表にこれらの試料の真空熔融法によるガス分析値を示した。試料数少なくこれからただちにS含有量との関連性を推定するわけにはいかないが、Hは絶対量中位からみても大差なく、OはS量多いほど高く、NはS量のものがやや低い傾向を示している。

* 日立金属工業株式会社安来工場 工博

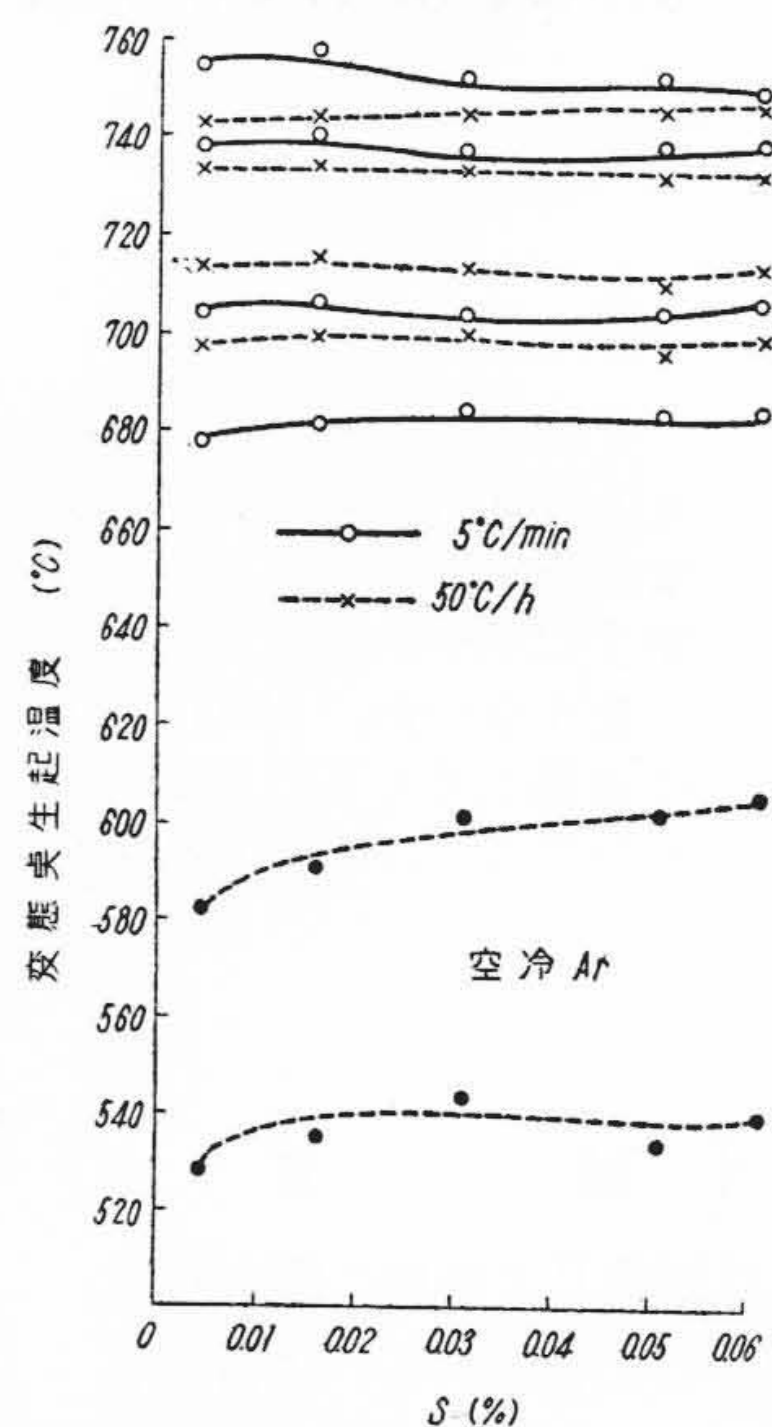
** 日立金属工業株式会社安来工場



第 1 図 加熱冷却速度 5°C/min の変態点



第 2 図 加熱冷却速度 50°C/h の変態点



第 3 図 変態点生起温度と S 量との関係

3. 実験方法

熱膨脹試験に供した試料はすべて 950°C より油焼入後 700°C に焼戻し、12 mm 素角より 7mmφ×70mm $\bar{l}$ に仕上げ、本多式全熱膨脹計で測定を行つた。加熱および冷却速度はいずれも 50°C/h および 5°C/min の 2 種とし最高加熱温度ならびに保持時間は 900°C, 1 時間である。また焼鈍試験は 15mm 角素材を用い、焼鈍ケース中にドライ粉を充填して入れ所要温度に各 1 時間保持後、約 2°C/min の炉中冷却を、くり返し焼鈍は 700, 800°C に各 30 分保持を 3 回くり返し後前記にしたがい徐冷した。以上の焼鈍試験片は全部顕微鏡観測後、硬度測定を行つてそのセメント球状化の難易および焼鈍組織を検討した。

焼入試験は 20mmφ×80mm $\bar{l}$ の試料について一端焼入試験を行い内径 10mmφ のノズルより高さ約 100mm 水温 14°C の水冷条件とし、焼入および焼戻硬度試験は 12×12×12mm の試料を用い 750°C に 30 分焼鈍したものについて行つた。

4. 実験結果ならびにその考察

4.1 変態点の生起状況

第 1 図は加熱冷却速度 5°C/min の場合、また第 2 図は 50°C/h の場合の A₁ 変態点生起状況の数例を示す。両図特に 50°C/h の場合の加熱および冷却曲線間の同一温度における長さの差が著しく大きいのは試料の酸化脱炭によるものである。ただし FeS (または MnS) が相当多ければその分だけ全鉄量が少なくなるからその変態量を

第 3 表 加熱速度 5°C/min における熱膨脹係数

試料 °C	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
15 ~ 100	0.98×10^{-5}	0.98×10^{-5}	0.89×10^{-5}	0.98×10^{-5}	0.90×10^{-5}
100 ~ 200	1.17	1.17	1.15	1.24	1.03
200 ~ 300	1.30	1.38	1.24	1.27	1.43
300 ~ 400	1.51	1.43	1.50	1.38	1.51
400 ~ 500	1.51	1.48	1.51	1.51	1.51
500 ~ 600	1.51	1.49	1.51	1.51	1.53
600 ~ 700	1.46	1.49	1.65	1.51	1.51
800 ~ 900	3.30	3.08	3.08	3.08	2.89

減ずるわけであるが、本試料の S 含有量はきわめて低いから上記現象が生じたとしてもごく一部で全体の傾向を支配することはない。

第 3 図は前図における変態開始および終了温度と S 含有量との関係を示したものである。すなわち各加熱ならびに冷却速度いずれも多少ばらつきを示すが本成分範囲内の S 量では A₁ 変態点にほとんど影響しないものとみてよい。

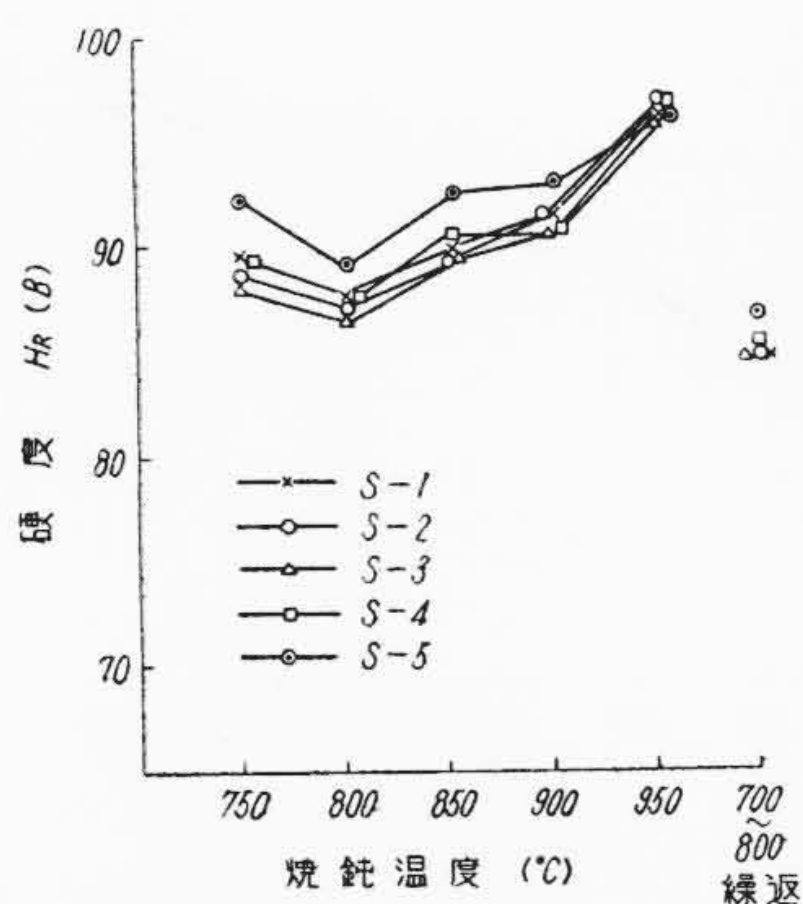
4.2 熱膨脹係数

第 3 表は加熱速度 5°C/min における熱膨脹係数を示す。各試料いずれも温度の上昇するにつれ熱膨脹係数は大きくなり 500°C 前後でほとんど一定となる。オーステナイト区間では S-5 がやや小さいが、まず S 含有量との関連性はないといつてさしつかえない。

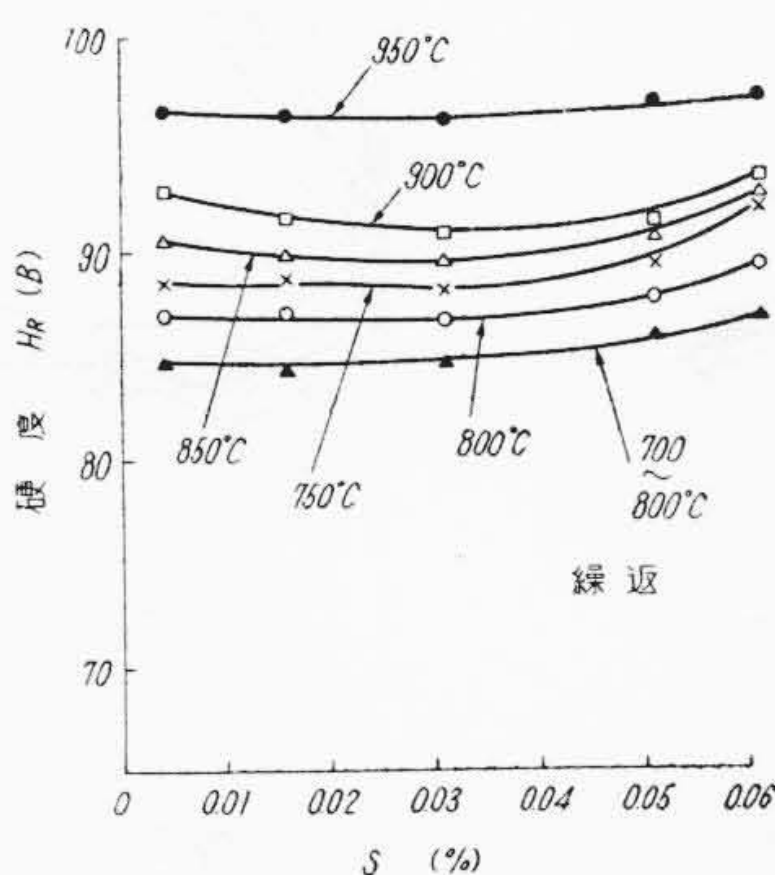
第4表 焼鈍温度と組織との関係

熱処理 試料	焼 鈍 温 度 × (1 時 間)					700~800°C くり返し焼鈍
	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	
S-1	F + S	F + S + C	F + S + C + P	P + C	P + Cem	F + S + C
S-2	F + C + S	F + S + C	F + S + C + (P)	P + Cem	P + Cem	F + S + C
S-3	F + C + S	F + S + (P)	F + S + C + (P)	P + Cem	P + Cem	F + S + C
S-4	F + C + S	F + S + (P)	F + S + C + (P)	(P) + C + (F)	P + (Cem)	F + S + C
S-5	F + C + S	F + S + (P)	F + S + C	(P) + C + (F)	P + (Cem)	F + S + C

F: フェライト S: 球状セメンタイト Cem: 網状セメンタイト
P: パーライト C: 以上いずれにも属さぬ炭化物(初析セメンタイト)



第4図 焼鈍温度と硬度との関係



第5図 S含有量と焼鈍硬度との関係

4.3 焼鈍組織および硬度

第4表は各温度で焼鈍を行つた場合の組織変化の概要を示したものである。すなわち FeS を全然添加しない S-1 は 750°C 焼鈍で完全な球状パーライト組織を得るが FeS を添加した試料はやや不完全な球状パーライト組織を示す。S 含有量による明確な変化はこの場合認めにくい。

800°C 焼鈍では S-1 および S-2 はやや粗大炭化物を混じた球状パーライトであるが、これ以上 S を含有するものは一部にパーライト(層状)を析出し、S の多いほどこのパーライトは少なく炭化物がやや粗大化する。

850°C 焼鈍では S-1 および S-2 は粗大炭化物と一部に層状パーライトを析出してくるが、S-3 以上ではパーライトは減少し粗大炭化物と球状パーライトの混合組織となる。

900°C になると S-3 までは大部分パーライトと網状ないし半網状セメンタイト組織であるが、S-4, S-5 はやはりパーライトが少なく粗大炭化物が増加する。

950°C では全部の試料が網状セメンタイトとパーライトの標準組織となるが S-5 はなお不完全な組織を呈する。

700~800°C くり返し焼鈍を行つた場合は全試料、混粒の球状セメンタイト組織となるが、S 含有量の多いものは粗大炭化物がやや少ない傾向にある。

上記試料について硬度測定を行つた結果は第4~5図のとおりで 800°C の場合硬度は最低で最も球状化がよく行われたことを示し、これ以上の温度ではパーライトの析出による硬度増加が認められる。S 含有量による変化は 800~900°C で S 0.03% 付近がやや低いことで、これは S の少ないものは球状化も容易であるがパーライトの析出もまた容易であり、一方 S の多い試料では球状化が比較的困難であるとともにパーライトの析出もおそく、かつ MnS (あるいは FeS) 固溶体による硬度増加のためと考えられる。同様に 950°C の場合ほとんど一定硬度となるのは組織からも知られるが、Acm 以上より徐冷したため完全にパーライトが析出し大部分の試料の条件が一定となつたためであるが、やや不完全な標準組織を示す S-4 および S-5 はその不完全さによる硬度低下を Mn 固溶体の存在による硬度増加で補つたためでもあろう。

以上の結果からセメンタイトの球状化性を重視する双物鋼においてはやはり S は極力少ない方が望ましいといえる。

4.4 焼入性および焼入硬度

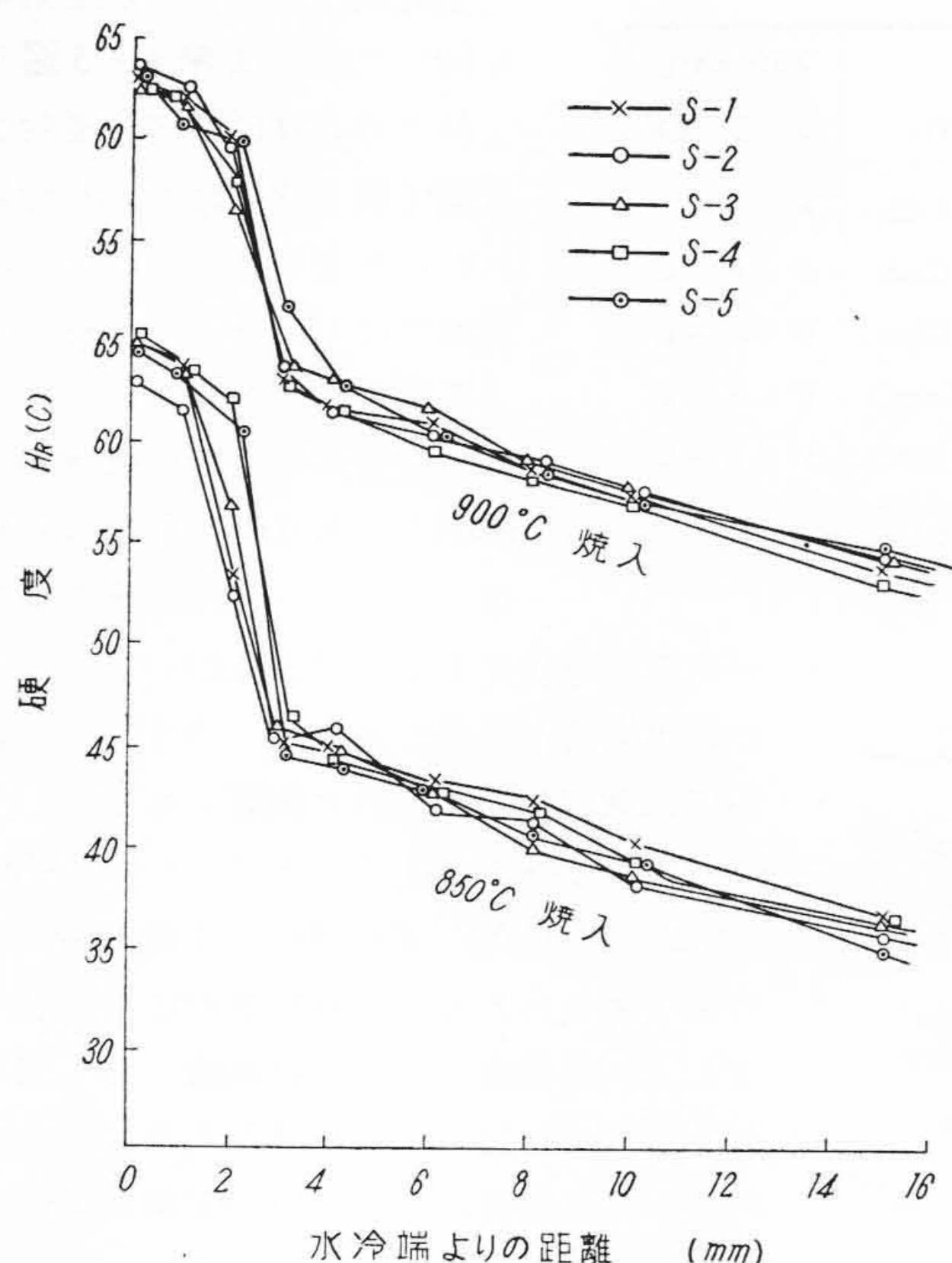
予熱後 850°C および 900°C に各30分保持後一端焼入した結果を第6図に示す。900°C 焼入の場合試料間の差異は認められないが、850°C の場合は S 含有量の多い試料がわずかに焼入性良好なることを示す。しかしその程度はわずかでいづれも Shallow hardening steel の範囲をでない。

第7図は各温度からそれぞれ水、油および空冷を行つた場合の焼入温度と硬度との関係を示したものである。水冷の場合各試料ともに 750°C では Ac1 が終了せず 775°C で完全に焼きが入りこれ以上焼入温度を上昇するほど残留オーステナイトを増すため漸次硬度低下を示している。

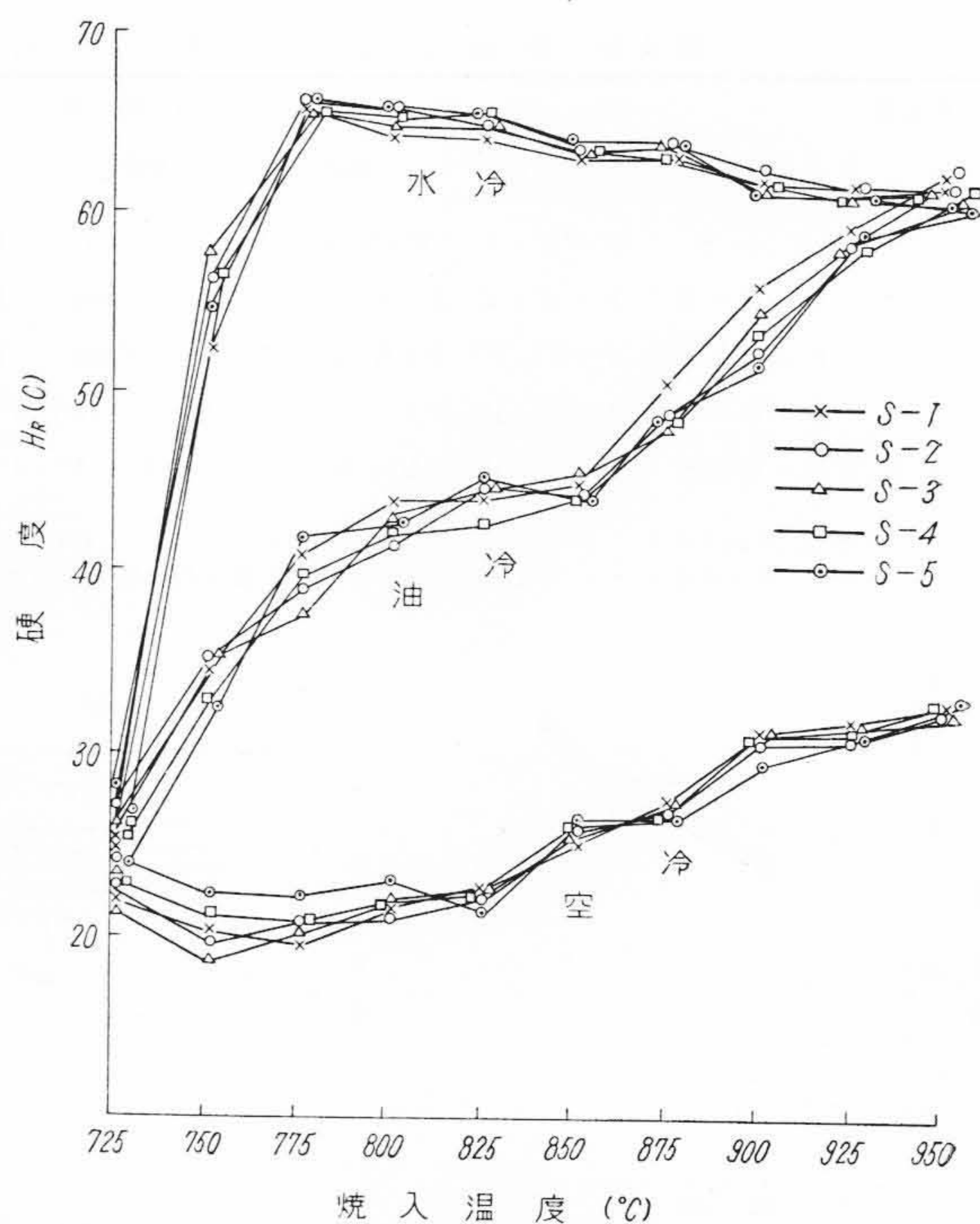
油焼入の場合は焼入温度が昇るほど硬度は高くなるが、その硬度増加曲線は 800~850°C でややゆるやかになり 950°C 焼入で HR (C) 60 以上となる。

空冷の場合は加熱温度の高いほど次第に硬度を増加するが、725°C が 750°C よりやや硬度高いのは再加熱による焼鈍効果が後者において大であつたためである。

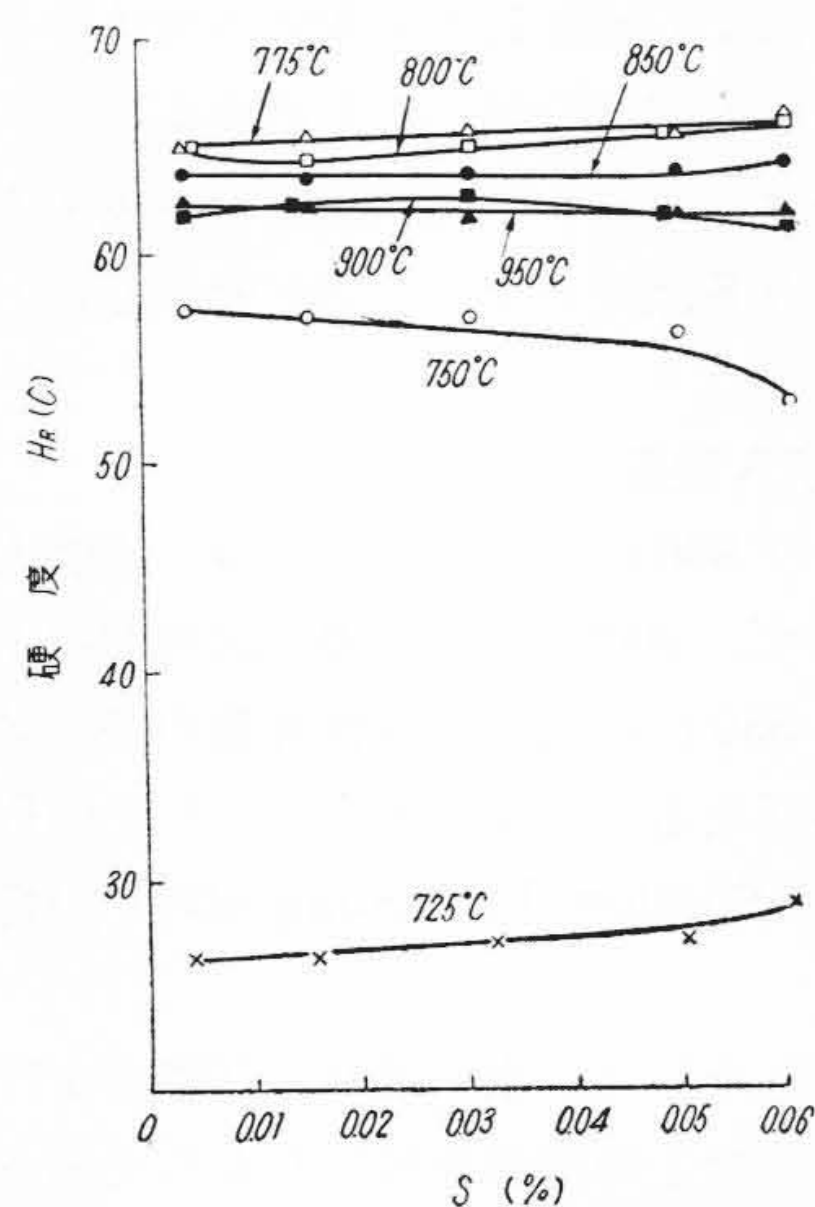
第8図は S 含有量と各温度から水焼入した場合の硬度との関係を示したものである。すなわち 725°C ではもち



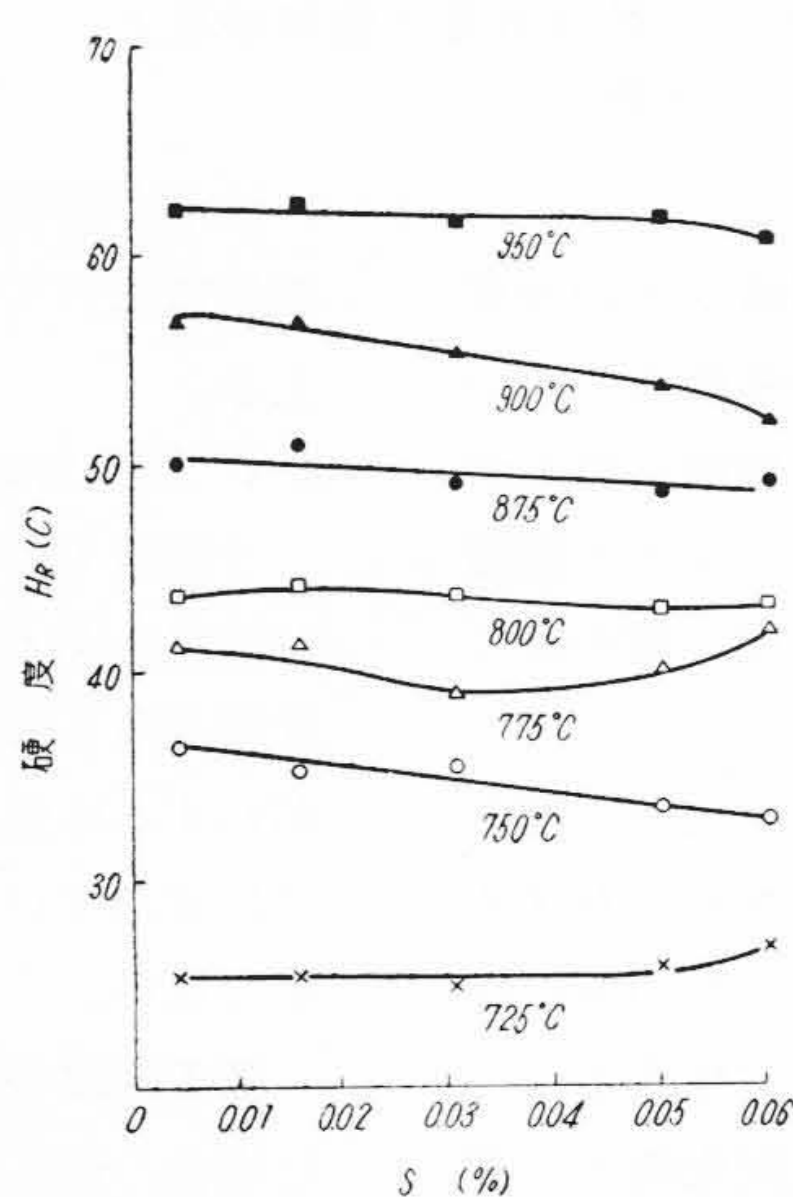
第6図 一端焼入法による水冷硬度曲線



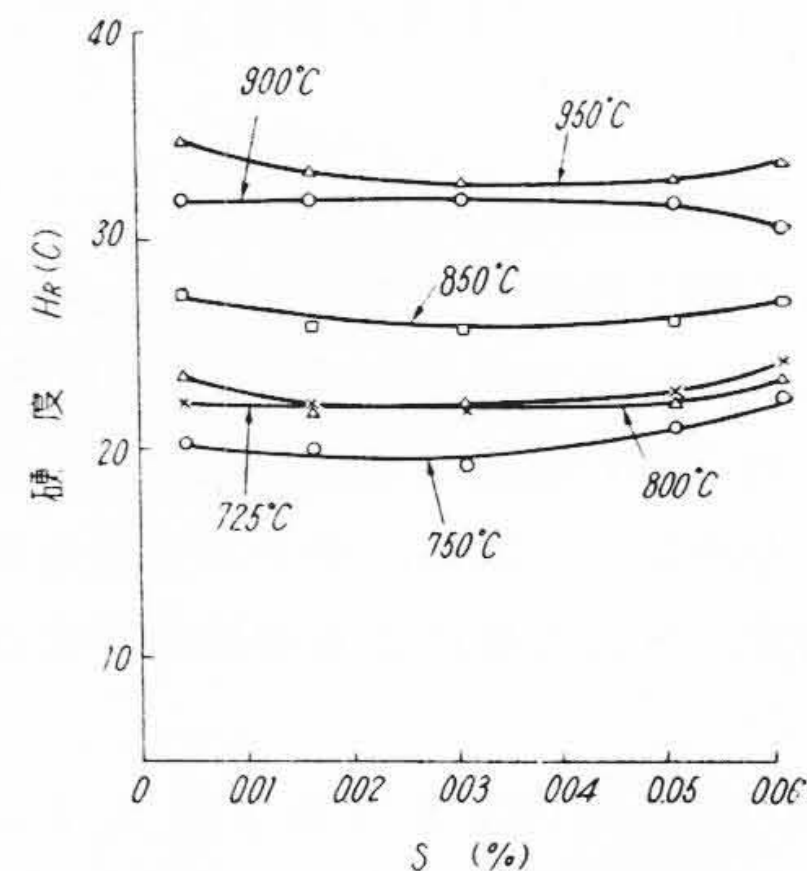
第7図 焼入温度と硬度との関係



第8図 S量と水焼入硬度との関係



第9図 S量と油焼入硬度との関係



第10図 S量と空冷硬度との関係

いずれもS含有量の多いものが硬度低くトルースを発生しやすい。第10図は空冷の場合でその傾向はむしろ焼入硬度の場合に似ている。

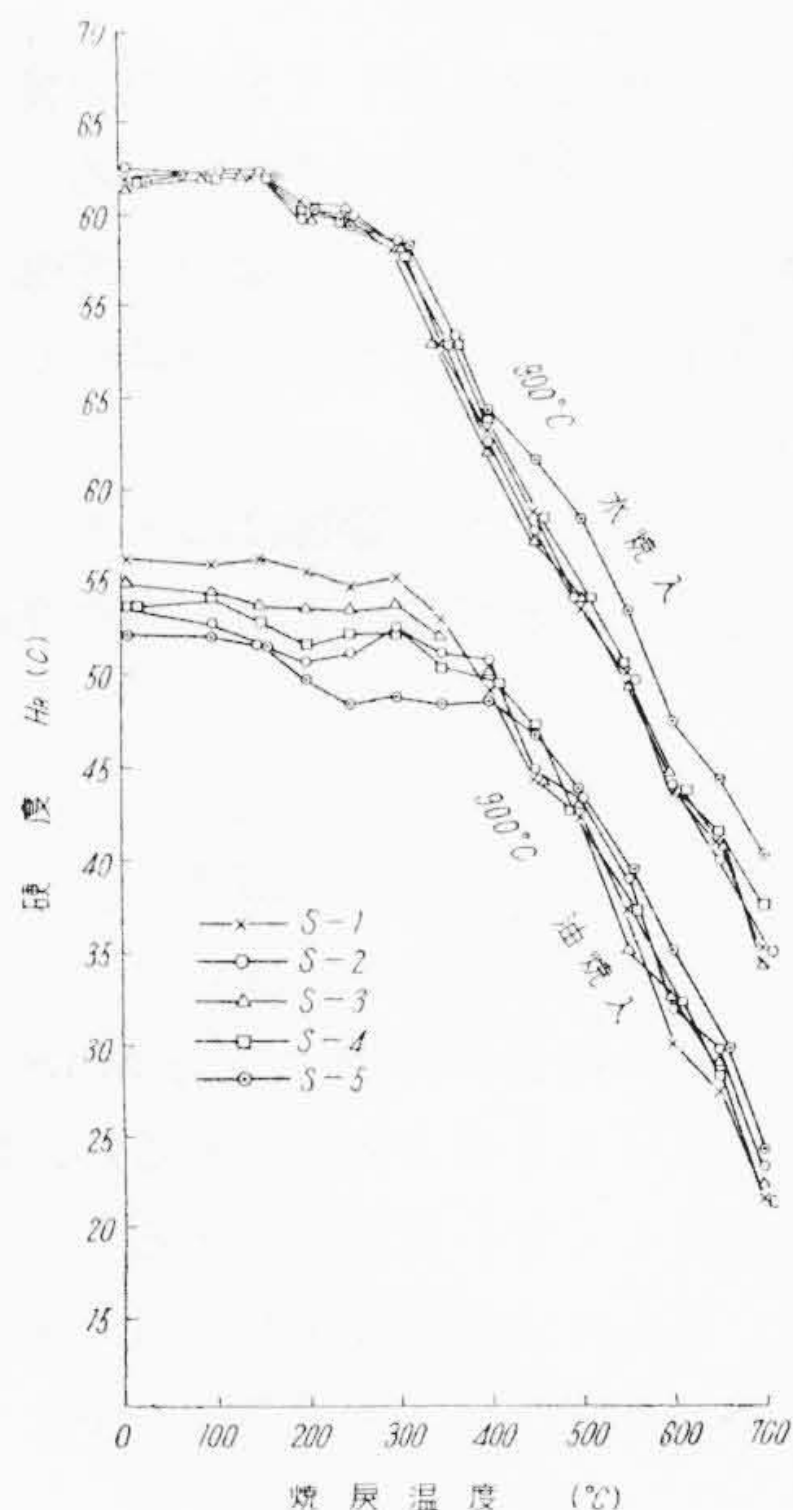
ろん変態点以下であるから焼きは入らないが、フェライトにMnS(あるいはFeS)が存在するからS量多いほど硬度がやや高いのであろう。次に750°CではAc1が完全に終了しないから硬度はまだ若干低い、S含有量多いものはやや焼きの入りにくい傾向を示す。775°C以上で皆完全に焼きが入るが、これ以上では前述のように r_R のため硬度低下をきたす。その傾向はS量多いものがやや大きい。

第9図は同じく油焼入の場合であるが、750°Cまでは水焼入の場合と同傾向を示し、これ以上の焼入温度では

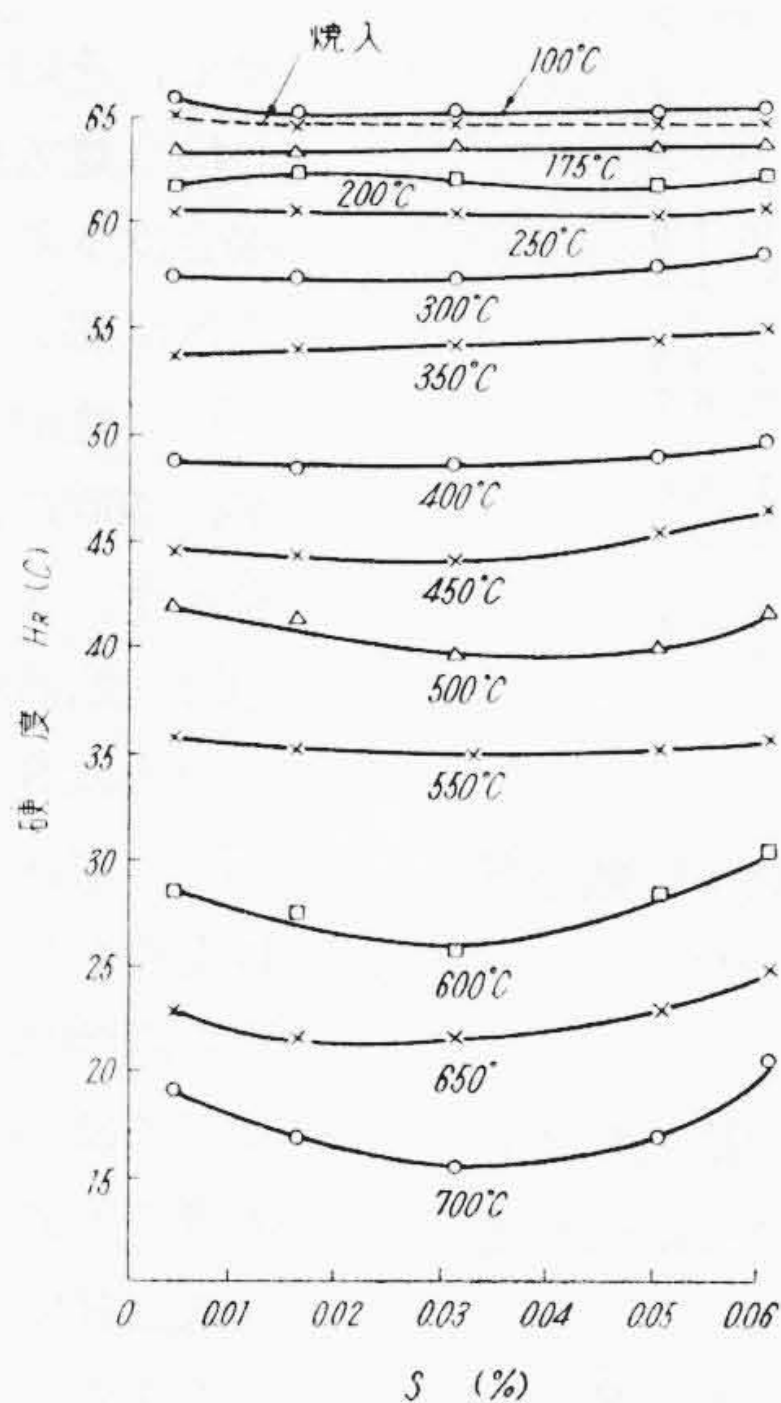
775°C水焼入した場合の顕微鏡組織はいずれもマルテンサイトに球状セメンタイトの分布した組織でS含有量による差異は認められない。

油焼入の場合は925°C焼入でも針状マルテンサイト地にSの多いものほどトルスタイトを発生していることが認められた。

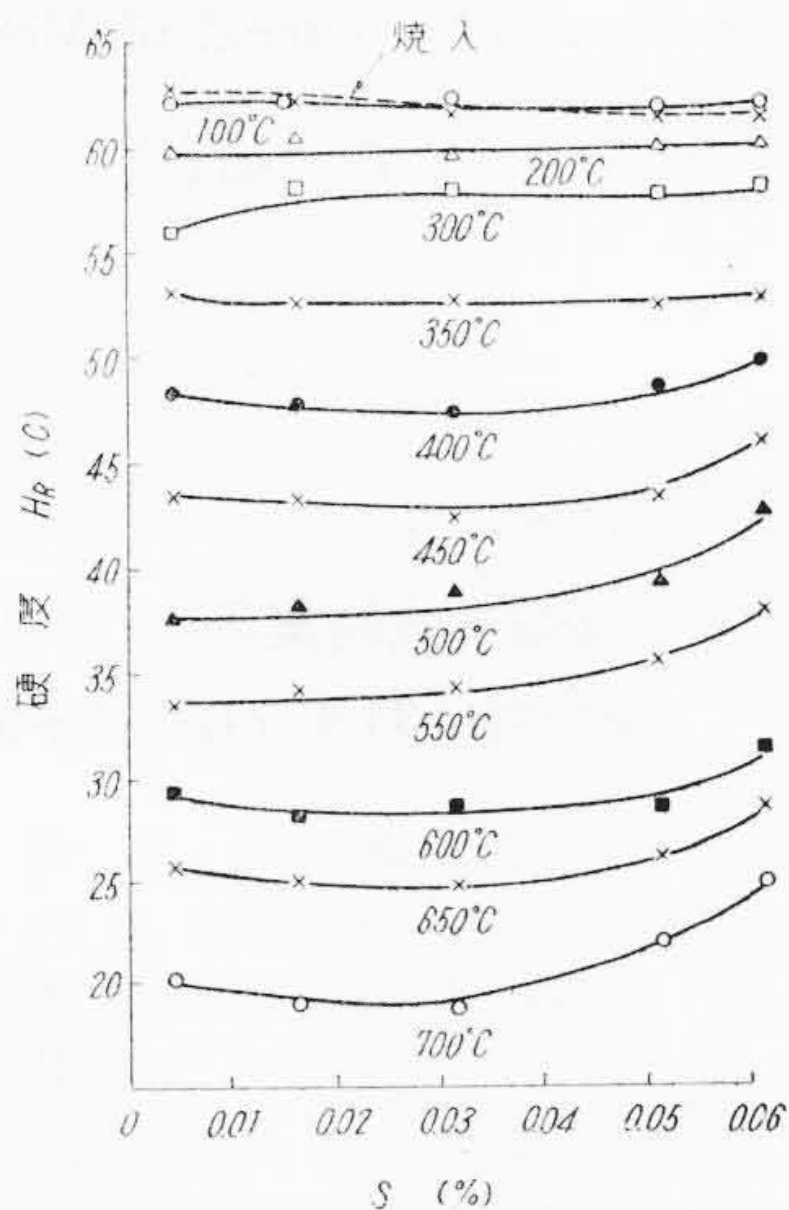
以上の実験結果を通してみるに0.06%までの範囲ではSは高炭素鋼の焼入性に対してほとんど影響しないかあるいはむしろやや焼入性を減ずる元素といえる。この点からも双物鋼に対してSは低い方が望ましいことは明



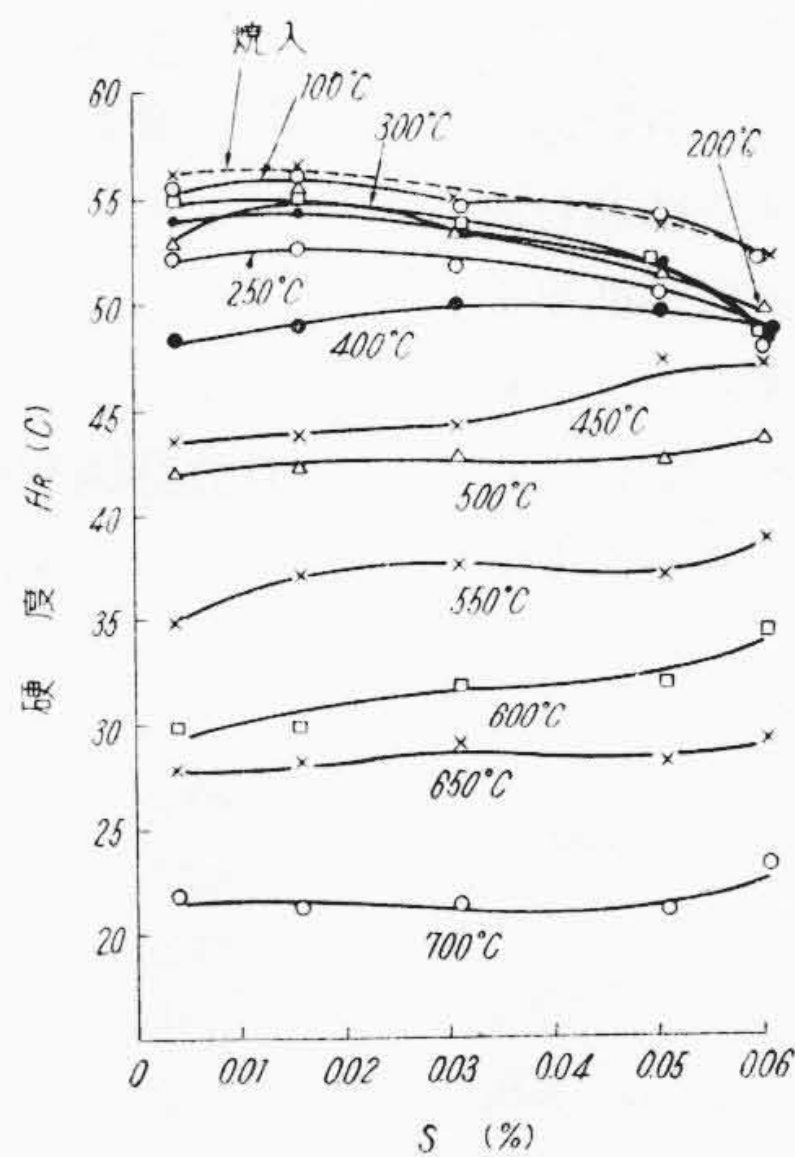
第11図 焼戻温度と硬度との関係 (900°C焼入の場合)



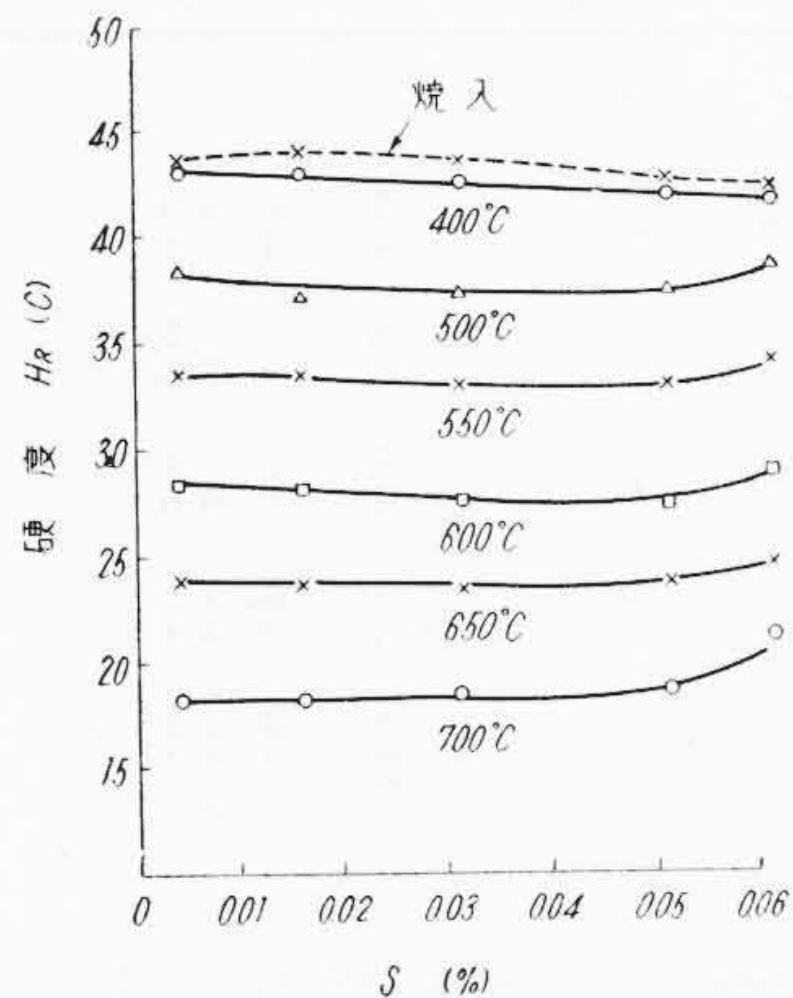
第12図 S量と焼戻硬度との関係 (800°C水焼入の場合)



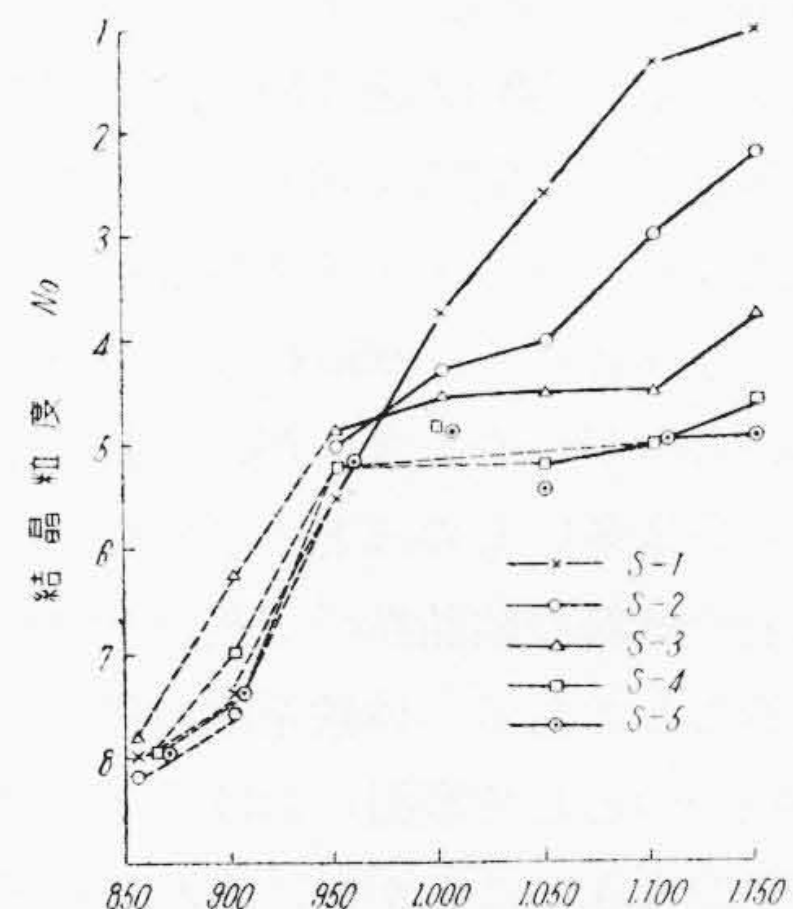
第14図 S量と焼入硬度との関係 (900°C水焼入の場合)



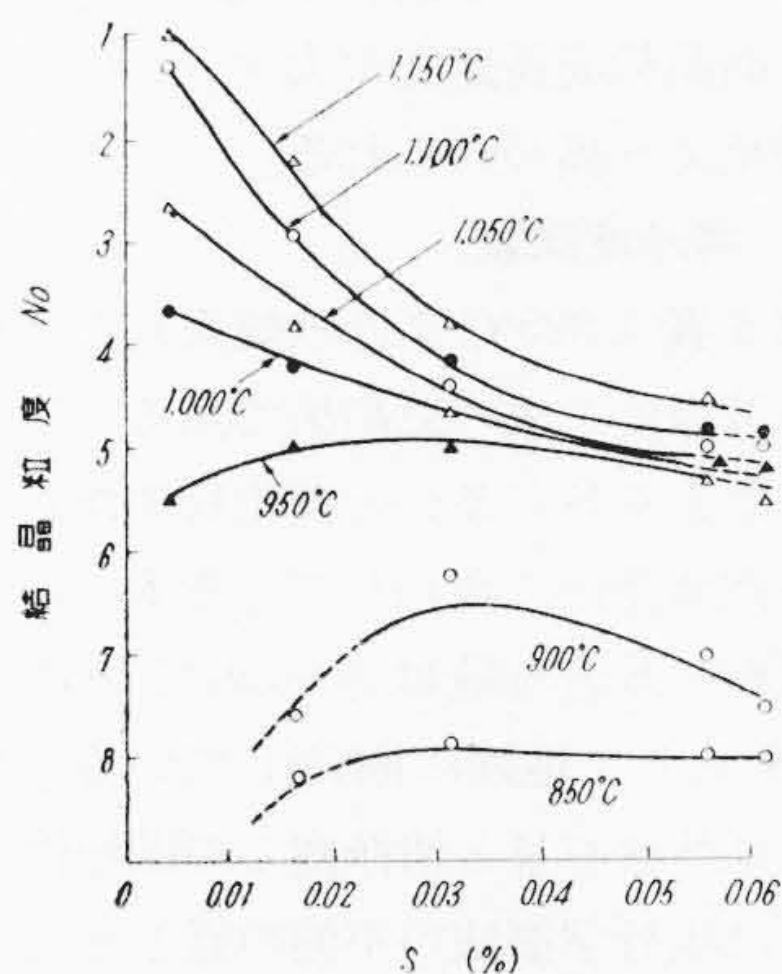
第15図 S量と焼戻硬度との関係 (900°C油焼入の場合)



第13図 S量と焼戻硬度との関係 (800°C油焼入の場合)



第16図 結晶粒度と温度との関係



第17図 結晶粒度とSとの関係

らかである。

4.5 焼戻硬度

第11図は900°Cより水および油焼入した試料を各温度に1時間段階的に焼戻を行つた場合の焼戻温度と硬度との関係を示したものである。焼戻過程における諸変化は各試料ともに同様であるが、400°C付近より高温に対する軟化抵抗性はS量の多いものがやや大である。第12～15図は各焼入法による試料のS量と焼戻硬度との関係を示したものである。すなわち水焼入の場合300°C焼戻まではS量に関係なく普通の高炭素鋼の焼戻過程を通る

が、これ以上の焼戻温度ではS 0.02～0.04%の硬度低下がやや大きく焼戻温度が上昇するにつれてこの傾向を漸増する。この関係は前の焼鈍硬度の場合と近似している。油冷試料の場合はトルース発生のため焼戻温度の低いうちにはS量多いものほど硬度小であるが、焼戻温度の上昇するに従い水焼入の場合に近づいてくる。すなわち焼戻の場合は約400°C以上で地鉄に固溶するMnSの影響

第5表 清浄度判定結果

試料	清 浄 度	非金属介在物の 総平均厚 (μ)
S — 1	A 0.36	1.71
	B 3.14	2.14
S — 2	A 0.33	0.16
	B 2.78	3.11
S — 3	A 0.44	1.33
	B 2.90	2.67
S — 4	A 0.33	1.00
	B 2.94	3.22
S — 5	A 0.22	0.78
	B 2.22	2.11

響が現われてくるものと考えられる。なお焼戻組織とS含有量との関係は顕微鏡では認められなかった。

4.6 結晶粒度

第16図は各温度に1時間保持した場合の結晶粒度成長速度を示し、第17図は同じく各温度における結晶粒度とS含有量との関係を示したものである。

両図よりオーステナイト結晶粒度に及ぼす微量Sの影響はかなり著しく、950°CまではS量低位の試料よりS量多いものがやや大きいが、これ以上の高温では逆傾向となりS量多いものほど小さくなる。換言すればS 0.03%以上の試料の結晶粒の成長は950°C以上で著しくおそくなることである。砂鉄系原料鉄から造られた双物鋼の特長の一つとして高温におけるオーステナイト結晶粒成長速度の大きいことがあげられているが、本実験結果よりSはかなり微量でもこの性質に強く影響することがわかる。すなわち砂鉄系原料鉄には先天的にSが少ない事実と結晶粒成長速度の大きいという性質との関係が本実験結果より裏づけられる。

4.7 清浄度試験

第5表は925°Cより水焼入した試料について学振法により清浄度を求めた結果である。

従来よりSが多いと硫化物すなわちA系スラグをつくり当然清浄度に現われてくるものと考えられるが、本研究試料のS含有量はきわめて微量であるためほとんどMnSとして地鉄に固溶しているであろう。本実験結果からはS含有量と清浄度との関連性は認められないが、これは現行学振法の不備の点とともに上記の考え方よりしてなお検討を要する。

5. 結 言

以上の実験結果を要約すれば次のとおりである。すなわちC 1.17~1.23%の高炭素鋼に対してS 0.06%までの成分範囲内では

- (1) Mn 約 0.23% を含有するため鋳造、鍛伸および圧延にはさしつかえない。
- (2) A_1 変態点はSによりほとんど影響されない。

また熱膨脹系数も差異は認められない。

(3) セメントタイトの球状化に対してSは悪影響を及ぼし、その量が多いと焼鈍硬度もやや大となる。

(4) 焼入性はSによりあまり変化しない。油焼入の場合はトルースを発生しやすくこの点からはむしろ焼入性は悪いとも考えられる。

(5) 焼戻軟化抵抗に及ぼすSの影響はほとんどないが、400°C以上の焼戻ではS量多いものがやや高硬度を示す。

(6) 結晶粒度は950°Cまではあまり変化なく、これ以上ではSの多いほどその成長速度を減ずる。

(7) 清浄度とSとの関係は明らかでない。

以上の結果より本試料の添加FeSは大部分MnSおよびその固溶体として晶出するものと考えられるが、双物鋼としては明らかに好ましくない元素といえる。

最後に本研究に対し熱心の実験に従事した日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所塩谷所員の労を多とするものである。

参 考 文 献

- (1) C. T. Anderson, V. V. Donaldson, R. W. Kimball, F. R. Cattoir; Journal of Metal 6 835 (1954)
- (2) 佐藤; 鉄と鋼 20, 3, 155 (1934)

日立評論別冊特集号 第23号

継電器および継電方式特集号

発行昭和33年5月下旬予定

- ◎電力系統と保護継電方式
- ◎各種継電器の動向
- ◎最近における継電器の進歩
- ◎同期外れ継電器とその適用
- ◎搬送保護継電装置と高速度再閉路方式
- ◎最近の表示線保護継電方式
- ◎送電線の異相地絡保護継電方式
- ◎保護継電器用変成器の特性
- ◎同期機保護継電方式の趨勢
- ◎変圧器差動保護方式
- ◎タービン保護継電方式

誌代 1冊 ¥100 (〒16)

発行所 日立評論社
東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地
振替口座 東京 71824 番
取次店 株式会社オーム社書店
東京都千代田区神田錦町3の1
振替口座 東京 20018 番