

刃物鋼の諸性質に及ぼすPの影響 (第1報)

Effect of P Content on the Properties of
Cutlery Steel (The 1st Report)小 柴 定 雄* 菊 田 光 男**
Sadao Koshiba Mitsuo Kikuta

内 容 梗 概

刃物鋼の諸性質に及ぼす微量Pの影響を調べるためPの含有量を0~0.11%に変えた6種の試料を砂鉄系原料鉄を用いて熔製し、変態点測定、焼入性、各種熱処理組織の観察および硬度測定、結晶粒度ならびに清浄度の測定を行った結果、 A_1 変態点はPによりほとんど変化なく、球状化に対してはやや悪影響を及ぼすものと認められ、焼鈍硬度もやや高くなる。また焼入性はやや増加し、焼戻軟化抵抗も若干増加する。結晶粒度に及ぼすPの影響は鉄あるいは低炭素鋼の場合と異なり、低温ではやや粗大化せしめるが高温では逆にやや小さくする傾向がある。熱膨脹係数および清浄度とP含有量との関係は明らかでない。なお以上の熱处理的諸性質に及ぼす微量Pの影響は大部分固溶したPによるものと考えられる。

1. 緒 言

筆者らはさきに鋼質に及ぼすSの影響について報告したが^{(1)~(3)}今回は同様にPの影響について述べてみたい。Pも通常Sとともに鋼中の不純物として製鋼中多少の混入はまぬがれない元素の一つであり、また比較的微量含有により鋼質に悪影響を及ぼすものと考えられている。したがってPの鋼質に及ぼす影響に関する研究はかなりあるが、過共析成分の炭素鋼についての例はあまりなく、また微量含有の場合にPが悪影響をもたらすという概念も根拠あるものでなくむしろ逆の実験結果も多い。

筆者らはこれまでの研究と同様に高炭素鋼の諸性質に及ぼす微量Pの影響について研究を行った。以下各実験結果についてその詳細を述べる。

2. 試 料

試料は砂鉄系100%の原料鉄を用い50kg高周波炉で熔製した。Pの配合には第1表に示す成分のフェロホスホルを用いた。各試料は10kg鋼塊に2本あて鑄造し40mm素角に鍛伸後、ロールで各寸法の素材に成形した。低炭素鋼(0.3%C)の場合はP0.09%で可鍛性を失うとされているが、本実験ではP含有量の高い試料でも鍛伸にさしつかえなかった。

第2表は圧延素材の化学分析値を、また第3表は真空熔融法による鋼中ガス分析結果を示す。第2表からC、SiおよびMnに多少の差が認められる。しかしSiおよびMnの単独の鋼質に及ぼす影響については筆者らの研究^{(4)~(12)}からこの範囲内の変動は諸性質にほとんど影響を及ぼさないが、Pの影響はCおよびMnが共存するとき、特に大きく現われるとの報告⁽¹³⁾もあり、この

第1表 フェロホスホルの化学成分

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.12	0.25	0.09	23.69	0.005	2.40	0.62

第2表 試料の化学成分

試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W, Mo, V	Ti	Cu
P-1	1.17	0.20	0.25	0.010	0.005	Nil	0.04	Nil	0.05	0.02
P-2	1.20	0.23	0.33	0.041	0.004	Nil	0.06	Nil	0.04	0.02
P-3	1.15	0.18	0.34	0.052	0.005	Nil	0.04	Nil	0.04	0.02
P-4	1.19	0.20	0.34	0.071	0.004	0.01	0.06	Nil	0.03	0.02
P-5	1.20	0.21	0.30	0.110	0.006	0.02	0.07	Nil	0.05	0.01

第3表 ガス分析値 (抽出温度 1400°C)

試 料	全ガス量 $\frac{CC}{100g}$	[H] %	[O] %	[N] %
P-1	13.97	0.00004	0.0034	0.0121
P-2	11.49	0.00001	0.0025	0.0118
P-3	14.65	0.00005	0.0035	0.0121
P-4	11.73	0.00002	0.0028	0.0099
P-5	11.68	0.00004	0.0024	0.0109

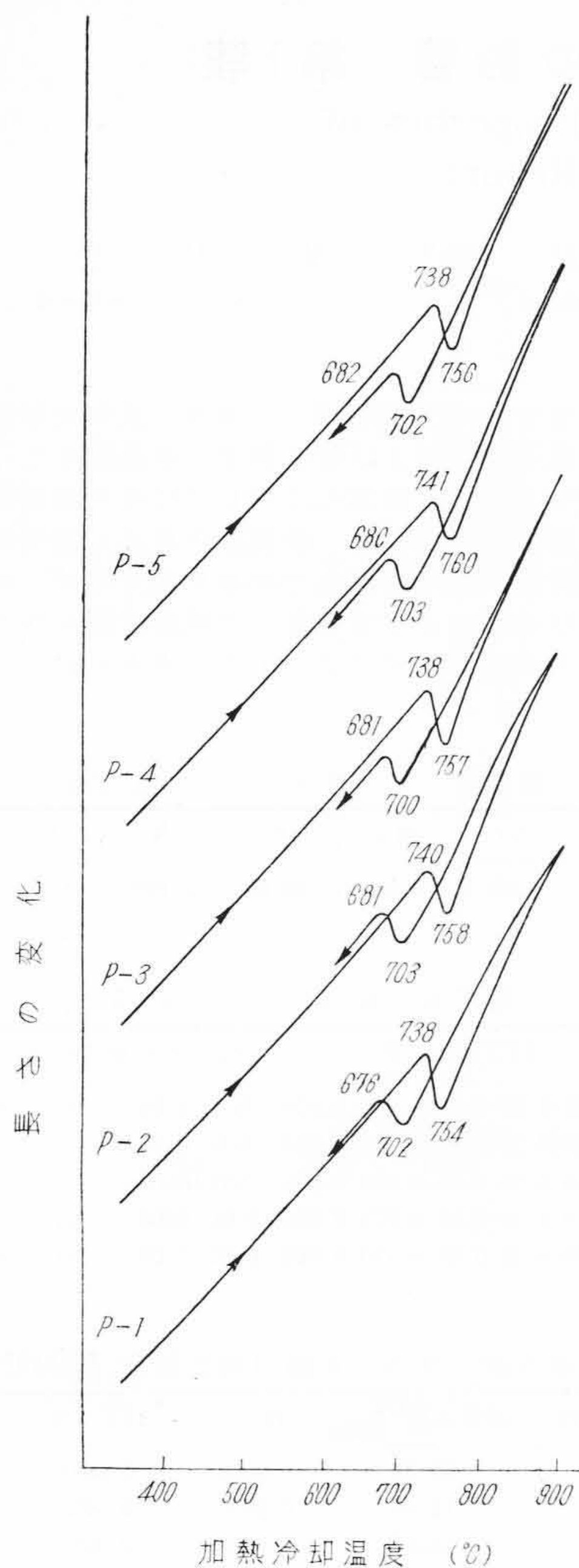
点注意しつつ実験を進めた。第3表のガス分析結果はH、OおよびNいずれもP含有量との関連性は認められず、その含有量も大差ないから本試料間で含有ガスの影響は考慮に入れる必要はあまりないものと考えられる。

3. 実 験 方 法

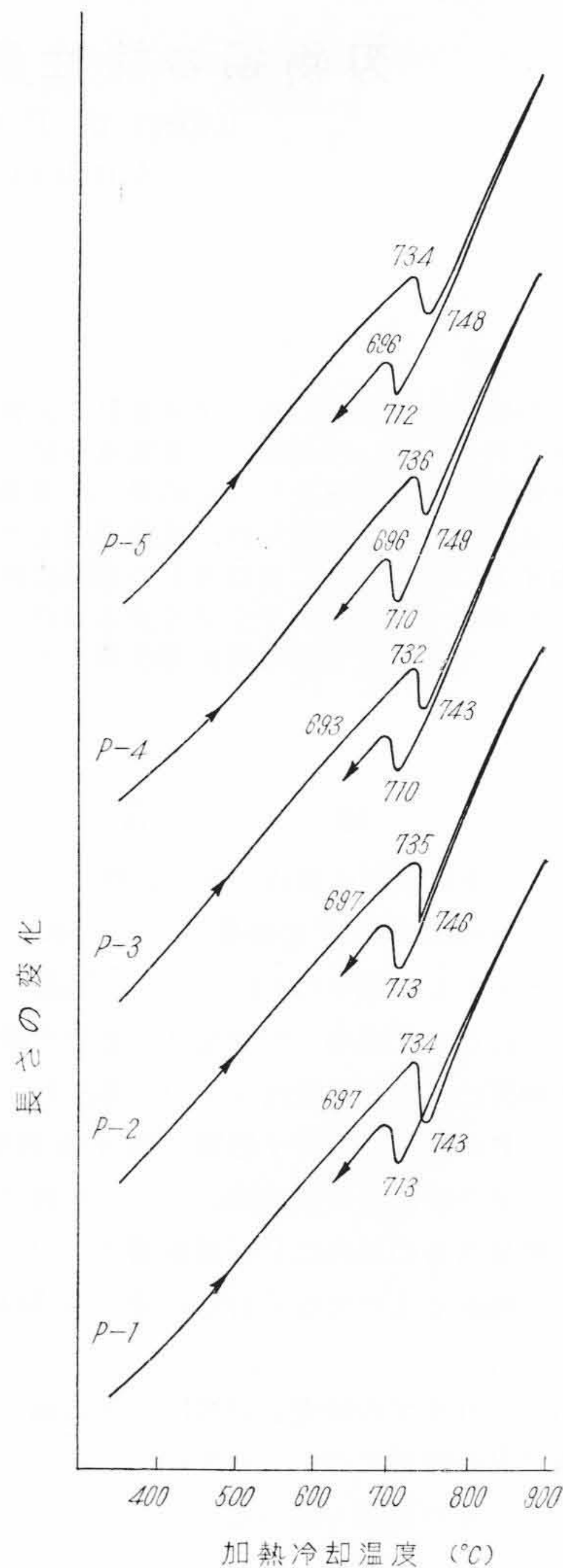
まず熱膨脹試験に供した試料はすべて950°Cより油焼入後700°Cに焼鈍し、12mm角素材より7mm ϕ ×70mmに仕上げ、本多式熱膨脹計で測定を実施した。加熱冷却速度は50°C/hおよび5°C/minの2種とし、最高加熱温度ならびに保持時間は900°C、1時間である。また焼鈍試験は15mm角素材を用い、焼鈍ケース中にドライ粉を充てんして入れ、所要温度の電気炉中で各1時間保持後、約2°C/minの炉中冷却を行った、繰返焼鈍は700, 800°Cにおのおの30分保持を3回繰返した後、前記に従い徐冷

* 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の場合の変態点生起状況



第2図 加熱冷却速度 50°C/hの場合の変態点生起状況

した。

以上の焼鈍試験片は全部顕微鏡観測後、硬度測定を行いその球状化の難易および焼鈍組織を検討した、焼入性試験は 20mmφ×80mm 試料で一端焼入法を用いた。試験条件は内径 10mmφ ノズルより高さ約 100mm、水温 14°C の水冷である。焼入および焼戻硬度試験は 12×12×12mm 試料を用い 750°C×30 分焼鈍したもので行った。

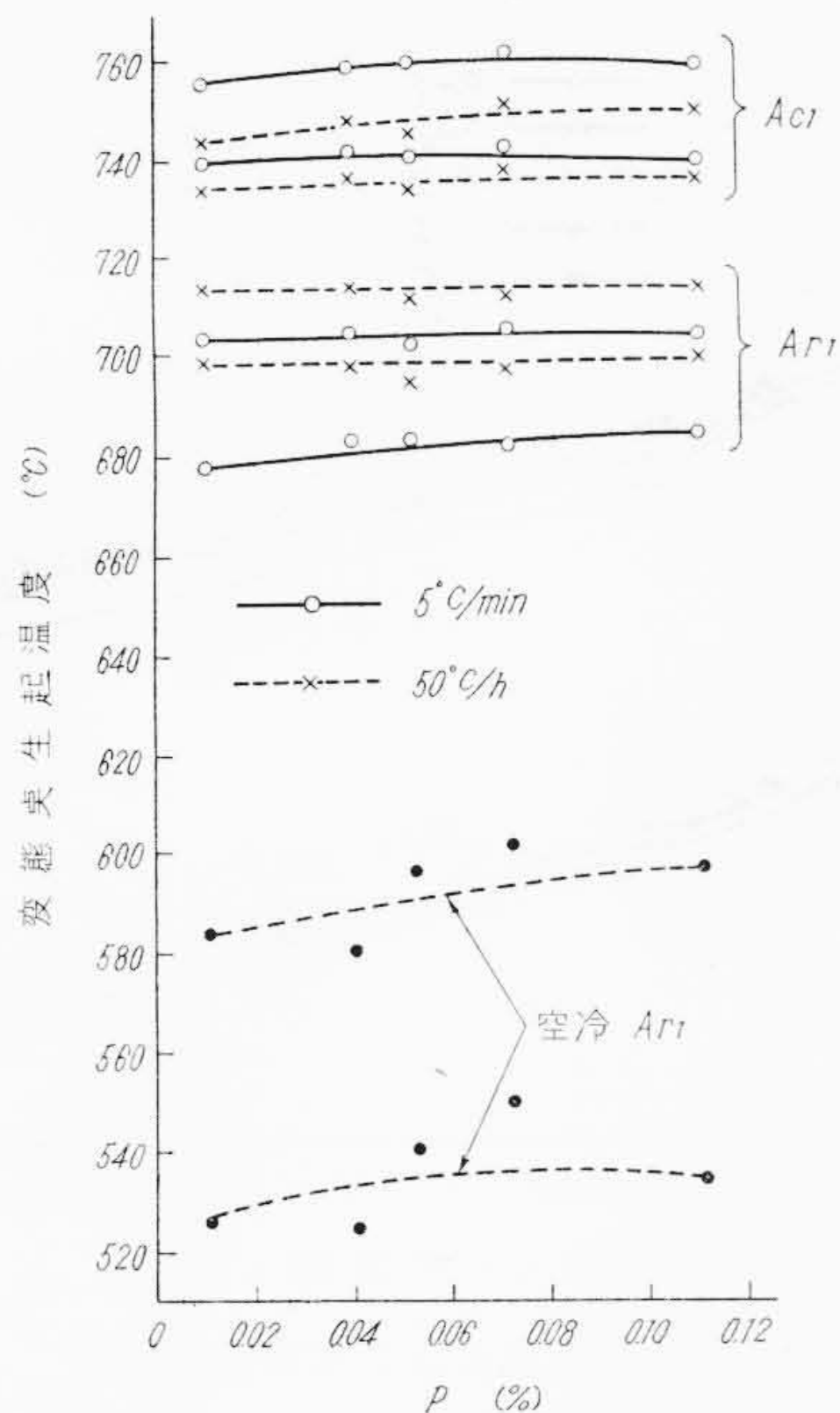
4. 実験結果ならびにその考察

4.1 変態点の生起状況

第1図は加熱冷却速度 5°C/min の場合の、また第2図は 50°C/h の場合の変態点生起状況を示す、50°C/h の場合はかなり加熱冷却両曲線間で長さにずれを生ずるが、これは加熱中の脱炭によることが試験前後における試料

の重量減から知られる。その傾向は P の多い試料がやや大きい。

第3図は前図における変態開始および終了温度と P 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温度ともに多少のばらつきはあるが総括して P は A₁ 変態点にほとんど影響ない。この点 Haughton⁽¹⁴⁾ の Fe-P 状態図は A₃ と A₄ が Fe-Si 系におけるように P 側にゆるい弧線で結ばれる closed type となっているが、本実験結果からは明らかに高炭素鋼の場合はあまり影響しないとみてよい。Stead⁽¹⁵⁾ によると P は 1.7% まで Fe₃P として地に固溶し、それ以上で粒界に Fe₃P を析出するとし、かつ C が増えると Fe に対する P の固溶度を減じ C 0.8% で P が 0.7% になるとしている、これに対し前記 Haughton は Fe に対する P の固溶度を 1.0%



第3図 変態点生起温度とP含有量との関係

第4表 加熱速度5°C/minにおける熱膨脹係数

試料	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
15~100	0.98(10 ⁻⁵)	0.98(10 ⁻⁵)	0.98(10 ⁻⁵)	1.05(10 ⁻⁵)	1.06(10 ⁻⁵)
100~200	1.17	1.10	1.17	1.17	1.17
200~300	1.30	1.46	1.38	1.30	1.31
300~400	1.51	1.51	1.46	1.51	1.44
400~500	1.51	1.48	1.46	1.58	1.51
500~600	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51
600~700	1.46	1.51	1.51	1.41	1.62
800~900	3.30	3.30	3.48	3.30	3.37

とし、それ以上で Fe_3P を生成しP固溶の $\alpha-Fe$ と共晶を作るものとしている。

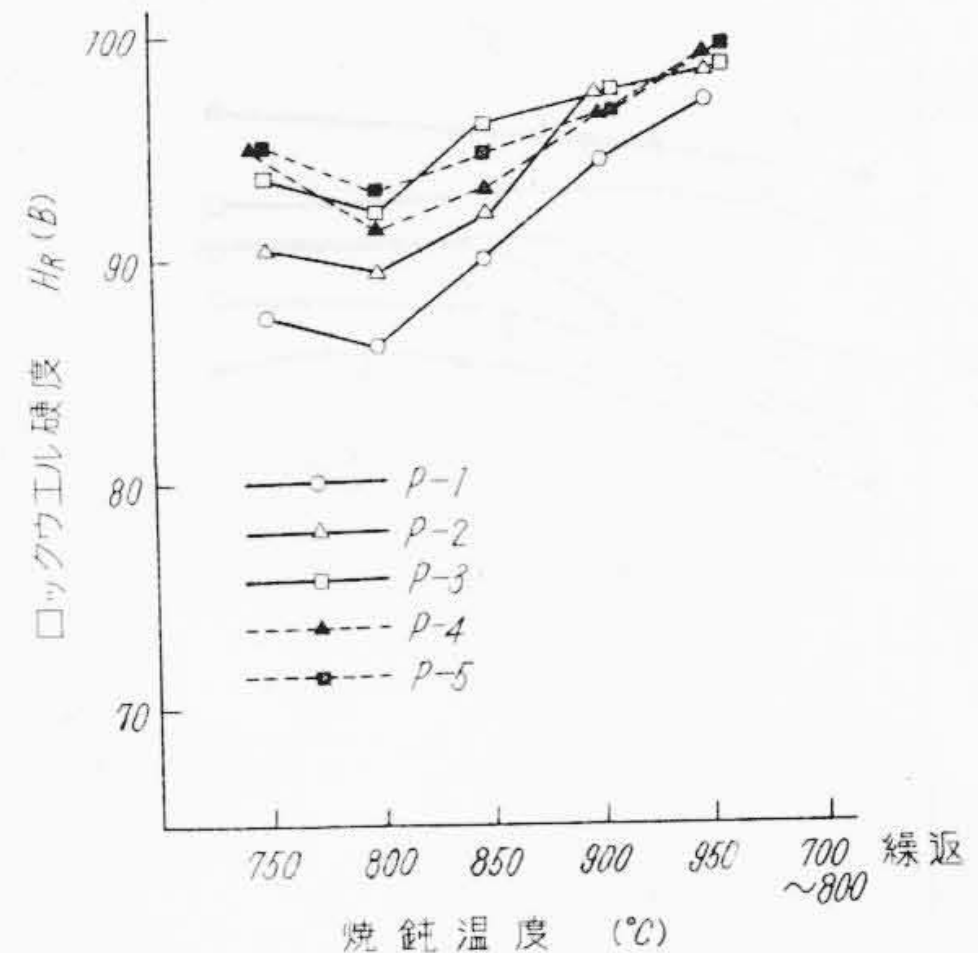
本研究試料のC量は高くこのため基地フェライトにおけるPの固溶度が減じたとしてもおそらくほとんどのPは固溶されているものと考えられるが、この点はあとの実験で確かめたい。なお第3図における空冷 Ar_1 の終了温度は熱膨脹計を用いたためみかけの温度で、実際には Ar_1 が開始後変態潜熱のため数度高温側へ逆行して変態を完了するものである。

4.2 熱膨脹係数

第4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したがい熱膨脹係数が大きくなるが、P含有量との間に相関関係は認められない。実験誤差を考慮すればこの成分範囲内のPは高炭素鋼の熱膨脹係数にほとんど影響しないといえる。

4.3 焼鈍組織および硬度

第5表は各温度で焼鈍を行った場合の組織変化の概要



第4図 焼鈍温度と硬度との関係

第5表 焼鈍温度と組織との関係

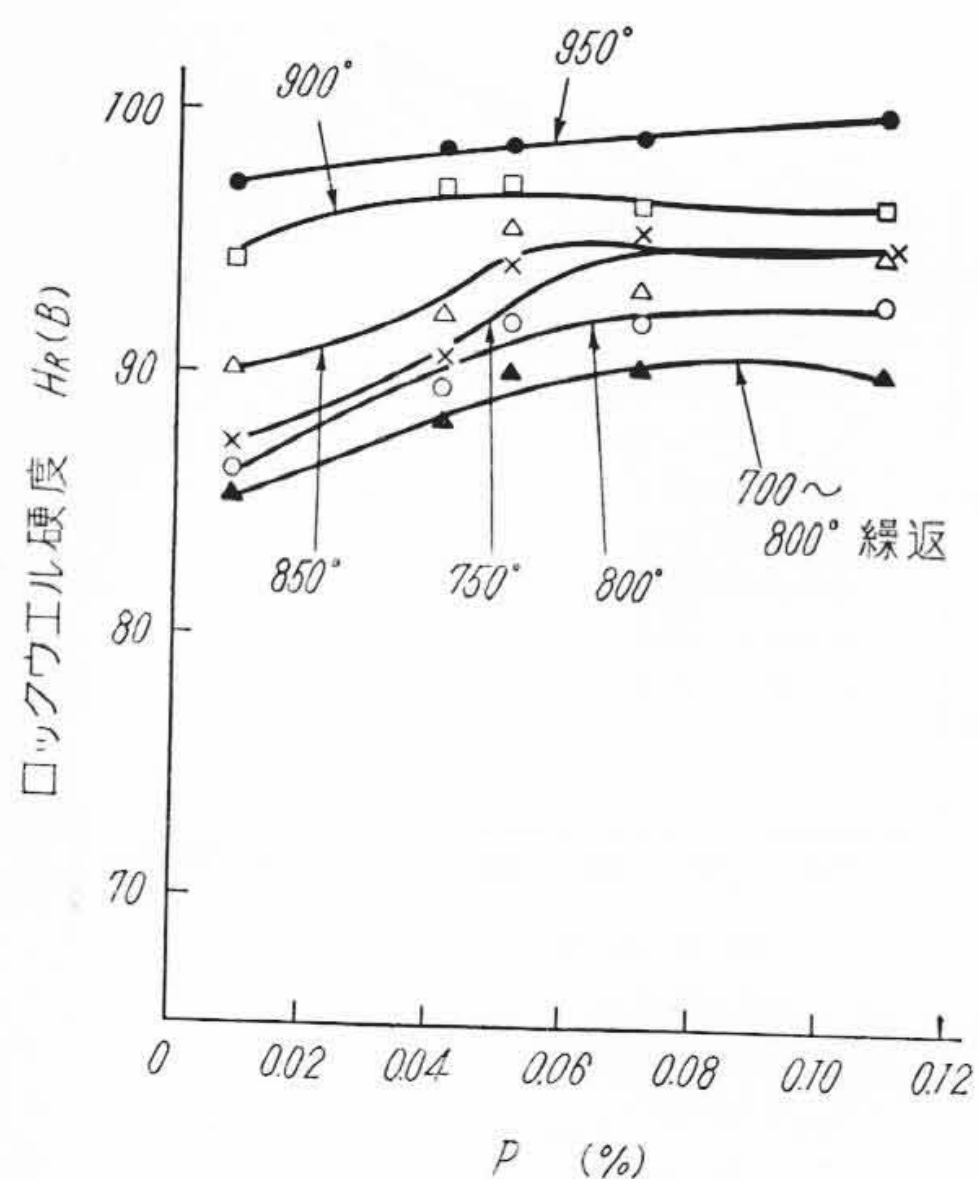
試料	焼 鈍 温 度 (×1時間)					700°~800°C 繰返焼鈍
	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	
P-1	F+S	F+S+C	F+S+C+P	P+C	P+Cem	F+S+C
P-2	F+S	F+S+C	F+S+C+P	P+C	P+Cem	F+S+C
P-3	F+S+(P)	F+S+C	F+S+C+P	P+(Cem)	P+Cem	F+S+C
P-4	F+S+P	F+S+(C)	F+S+C+P	P+C	P+Cem	F+S+C
P-5	F+S+P	F+S+(C)	F+S+C+(P)	P+C	P+Cem	F+S+C

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)

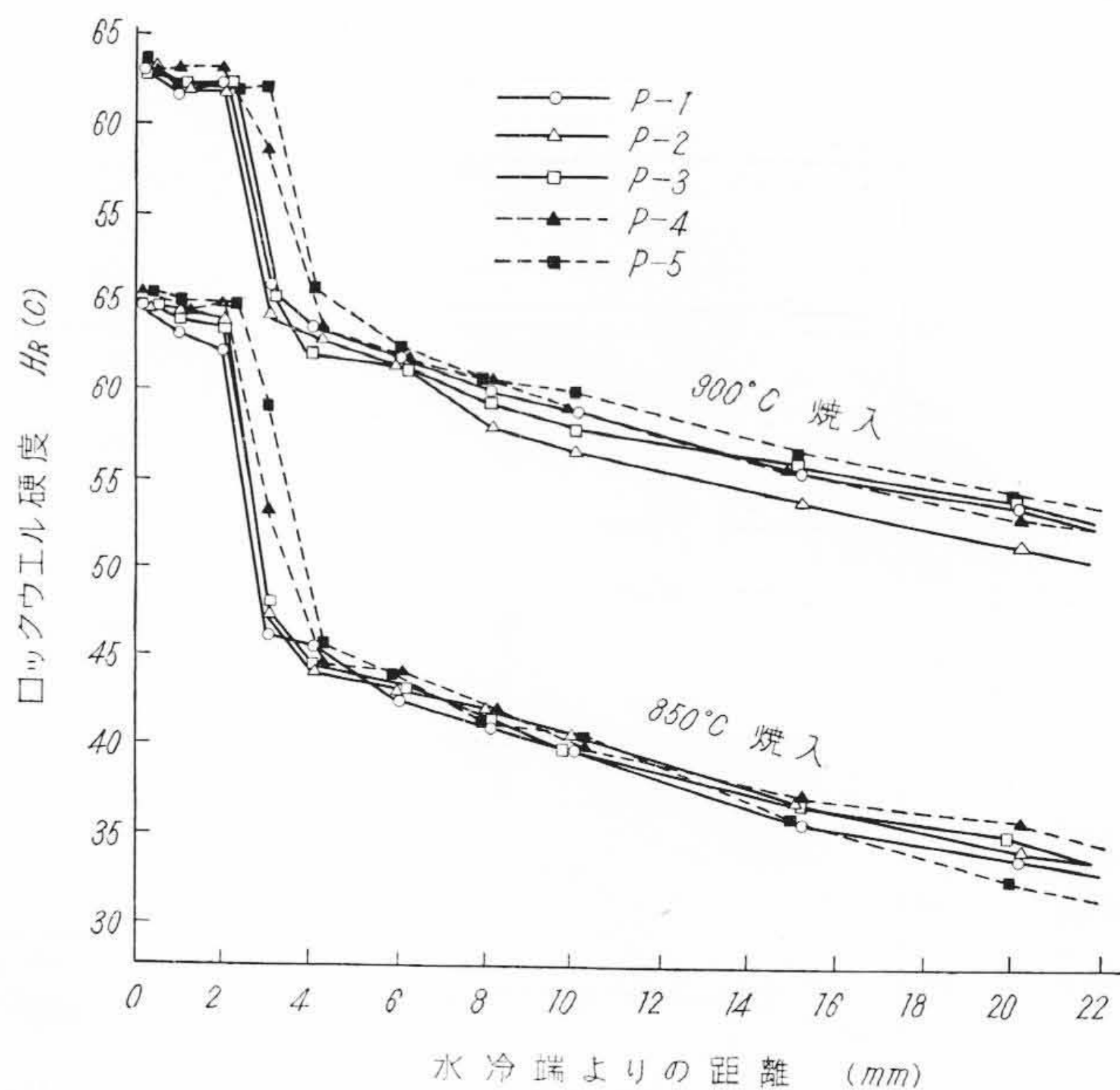
を示したものである、すなわち750°CではP-1はほぼ完全な球状セメンタイト組織をうるが、これ以上P-3まではやや不完全な球状パーライトでP-4になると若干パーライトが残存する。800°Cではいずれもやや粗大粒をまじえる球状セメンタイト組織で試料間に著しい差はないが、Pの多い試料ほどやや炭化物が少ないように感じられる。

850°Cではいずれも初析セメンタイトと一部にパーライトを析出してくるが、あまり変化は認められない。900°CにおいてはPの多い試料は網状セメンタイトの析出量がやや少なく不完全である。なお全般的にP量の多いものは小黒点が認められるがスラグか黒鉛か明らかでない。700~800°C繰返焼鈍を行った場合はいずれも混粒の球状セメンタイト組織で800°Cの場合と近似している。

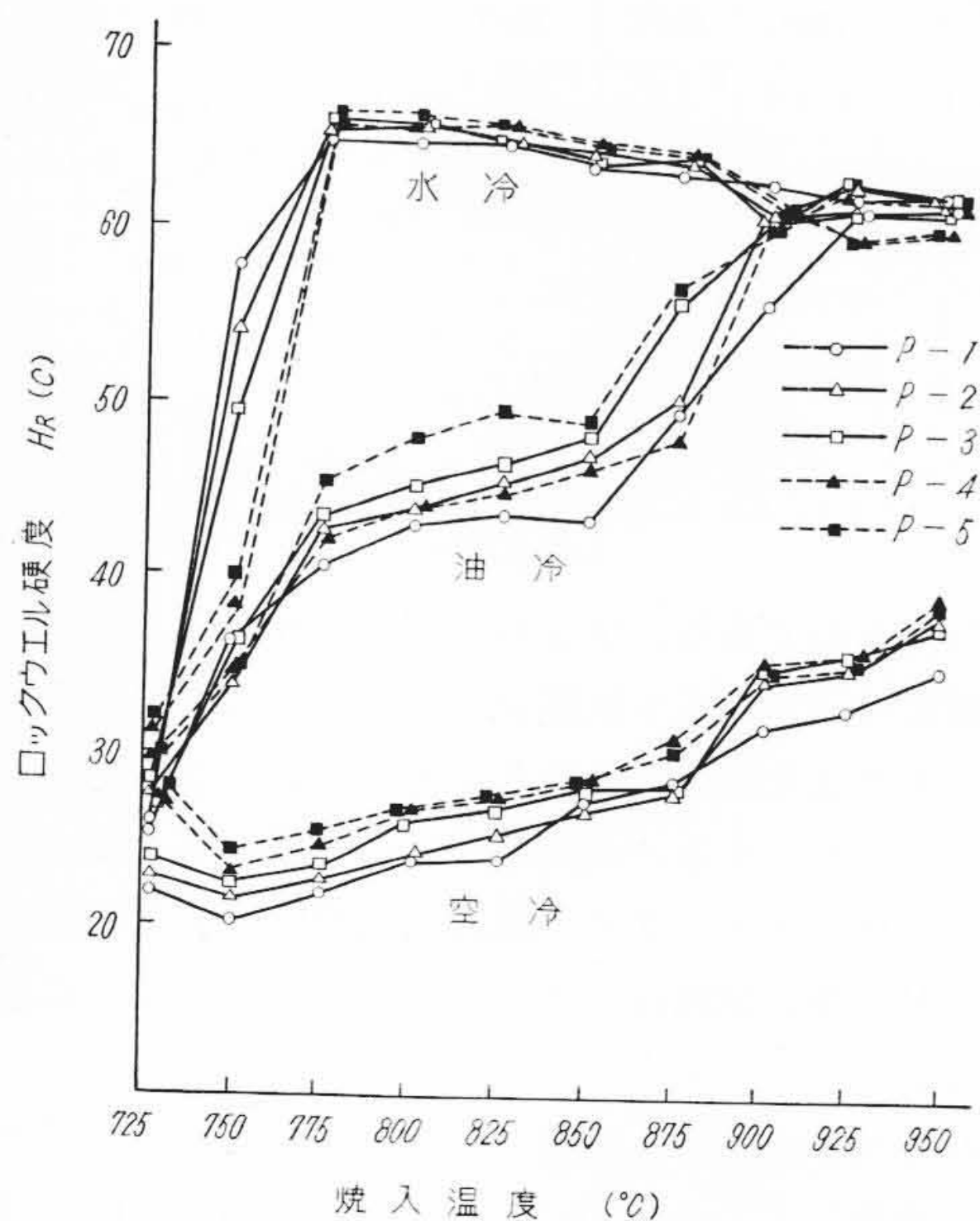
第4図は硬度と焼鈍温度との関係で、各試料ともに、800°Cで最低硬度を示し球状化の最も進んだことを示しこれ以上温度が昇るとパーライトの析出による硬度増加が明らかである。第5図はP含有量との関係を示したもので、全般にはPの多いほど硬度が高いが、850°Cまでの焼鈍硬度はP-3すなわちP0.05%付近が高くなる傾向がある。950°Cではほとんど完全な標準組織であることは前述したが、この場合はP含有量と硬度は比例的関係で直線上に結ばれる。この場合の硬度増加はSauveur⁽¹⁶⁾



第5図 P含有量と硬度との関係



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

の述べているとおり顕微鏡組織では差異が認められないが、遊離フェライトまたはパーライト構成フェライト中に固溶するPのためと考えられる。ただし750~850°C焼鈍の場合のP0.05%付近の突出せる硬度は、この程度以上Pが固溶するとセメントタイトの拡散が妨げられ、球状化に不利となることが想像される。この点は前述の顕微鏡組織中800~850°Cの場合P含有量の多い試料は炭化物がやや少ない傾向があることと関係があるものとみられる。

4.4 焼入性および焼入硬度

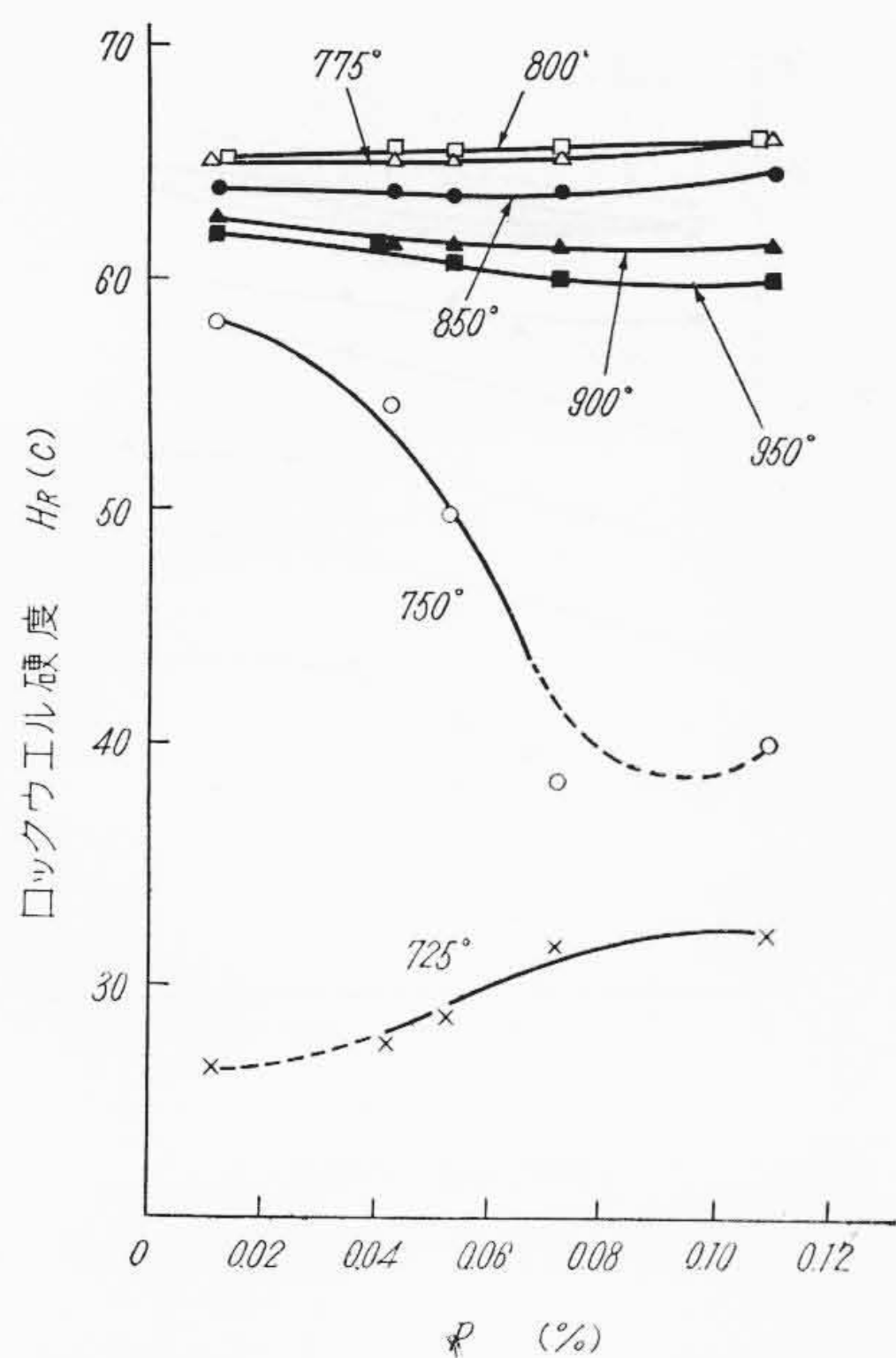
予熱後850および900°Cに保持した還元ふんい気の電気炉中で各30分加熱保持後、水冷した結果を第6図に示す、

すなわち850°C焼入の場合は水冷端の硬度は各試料ほとんど変りないが、点線で示した試料(P0.067%以上)は内部硬度がやや高く、わずかに焼入性のよいことが認められる。900°Cの場合はこの傾向がさらに明りょうである。

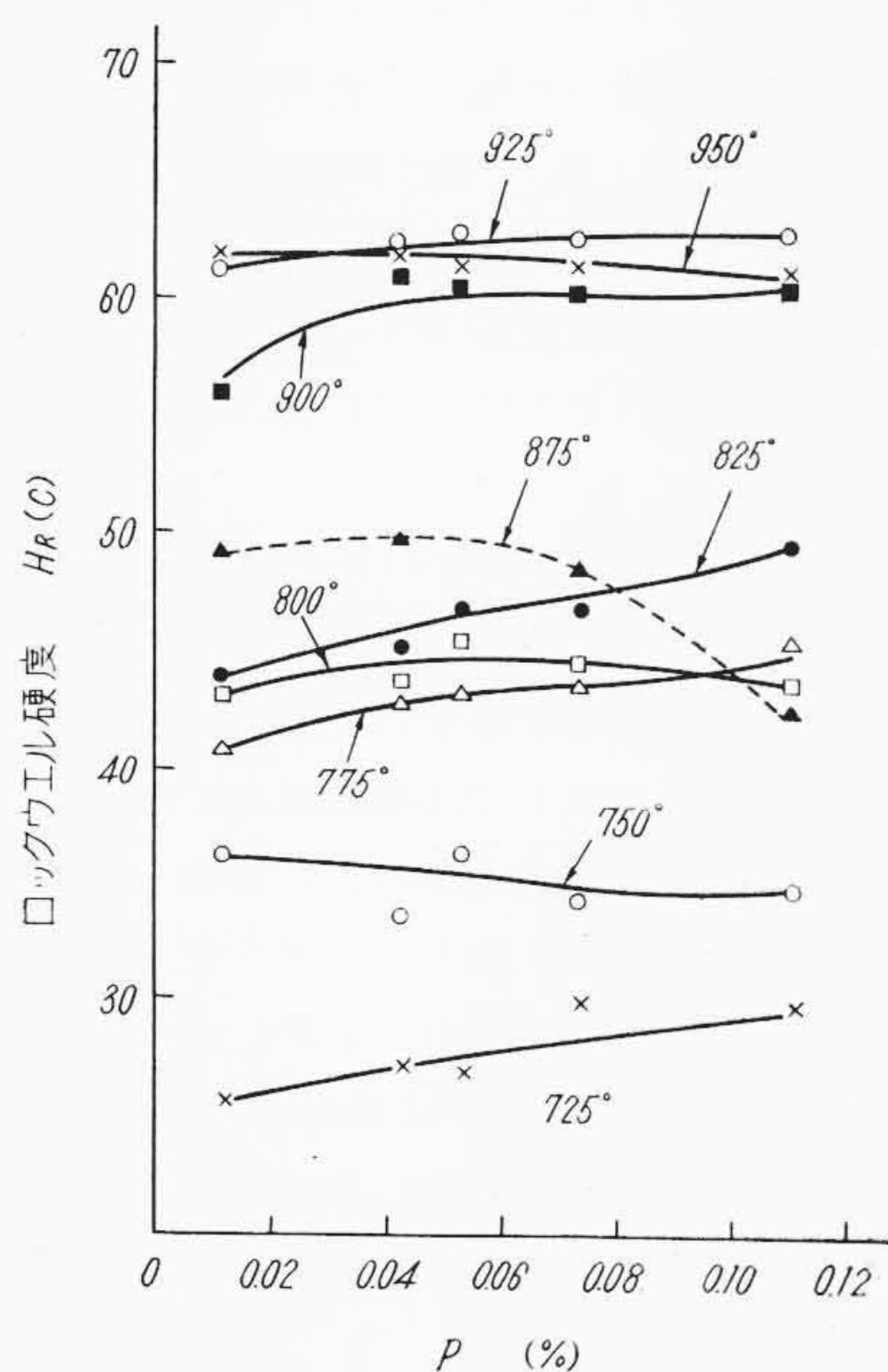
第7図は各温度からそれぞれ水、油および空冷を行った場合の焼入温度と硬度との関係を示したものである。水冷の場合750°Cでは A_{c1} が完了せず775°Cで完全に焼きが入り、これ以上の焼入温度では残留オーステナイトおよび結晶粒粗大化により硬度を漸減するが、その程度はPの多いものほどやや大きい。

油冷の場合はむらが多いが850°Cまでは Ar' を生ずるため硬度低く、900°C以上で水冷の場合と同硬度になる、空冷の場合は放冷温度の高くなるにしたがい硬度を漸増するが、725°Cの場合は750°Cの場合よりやや硬度が高い。この現象はSiの場合⁽⁶⁾にも一部認められたが、この場合750°Cの予備焼鈍では球状化不完全でやや硬度も高く、さらに焼入加熱したため球状化が進みもちろん空冷による硬化がなかったことによる。

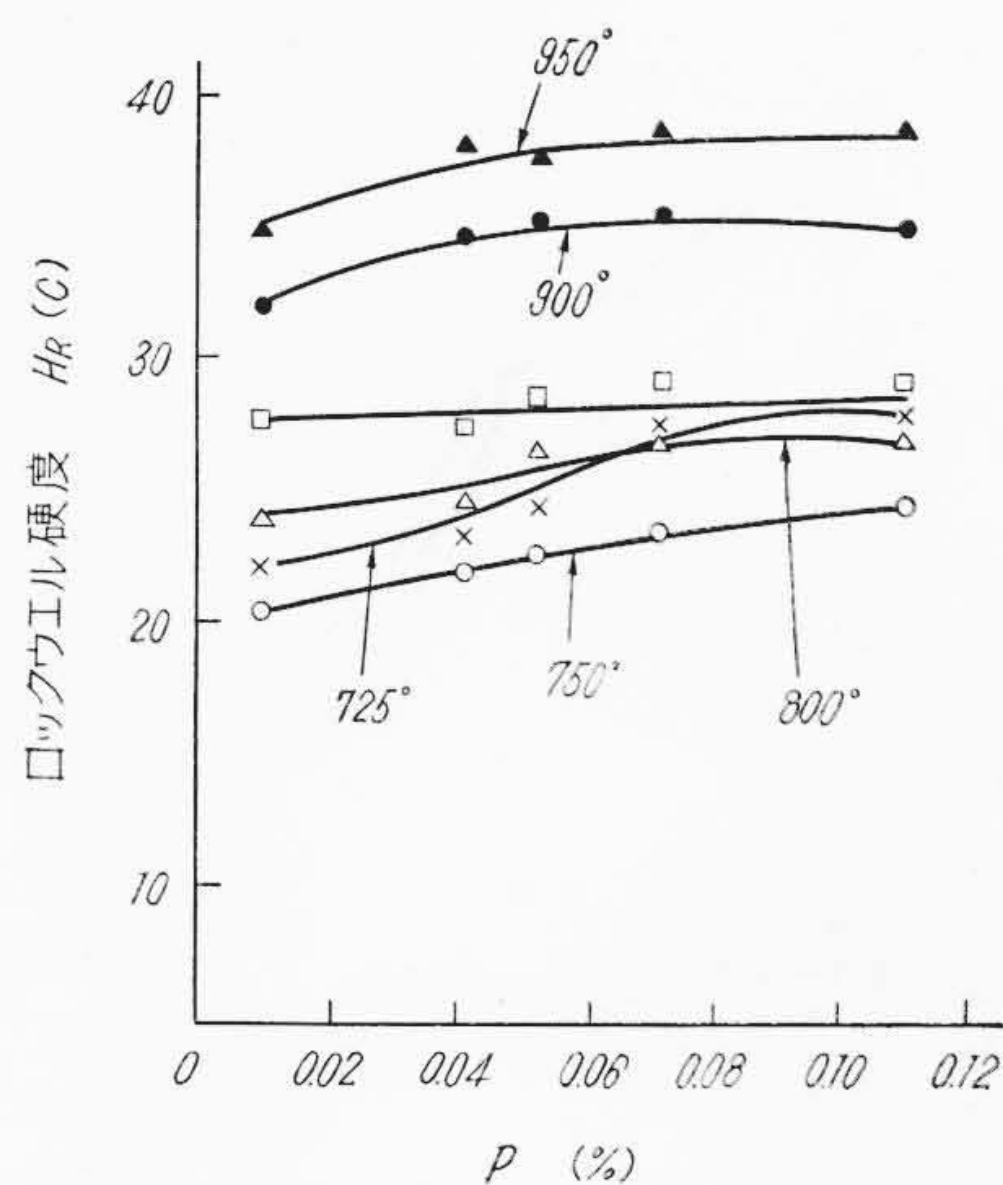
第8図は上記の水冷硬度とP含有量との関係を示したもので A_1 点以下の725°Cの場合でも固溶Pのためその含有率の高いほど硬度大となる、この場合の傾向は第5図の低温焼鈍硬度の場合と近似している。750°Cでは逆にP量の少ない試料が A_{c1} をわずかに低温で早く終了したためか硬化の程度が大で、P量の多い試料に比し加熱変態速度の大なることを示唆している。775°Cでは各試料とも完全に硬化するがP量の多いほどわずかに硬度大である。800°Cの場合も同様である。これ以上の焼入温度



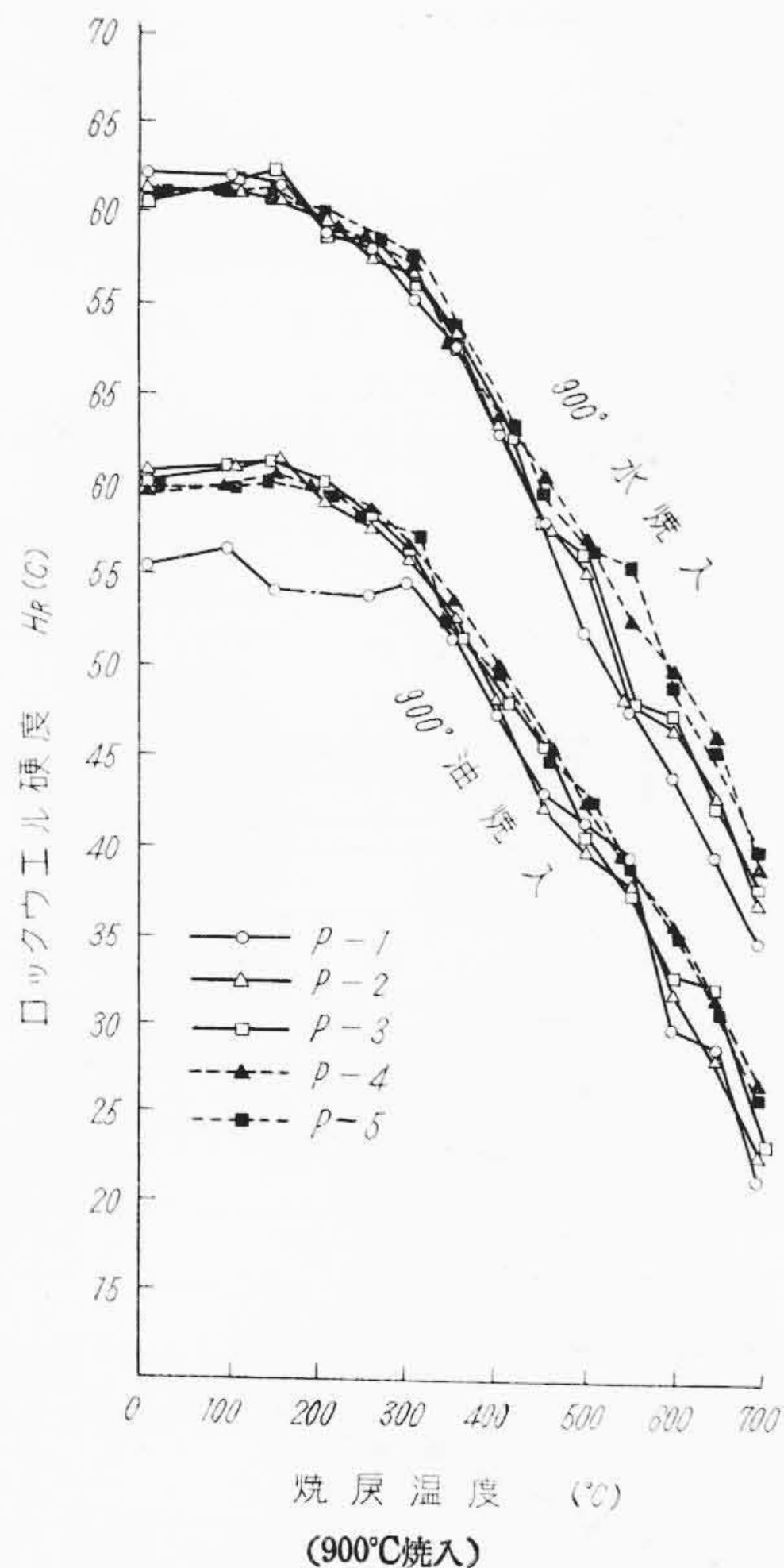
第8図 水焼入硬度とP量との関係



第9図 油焼入硬度とP量との関係



第10図 空冷硬度とP量との関係



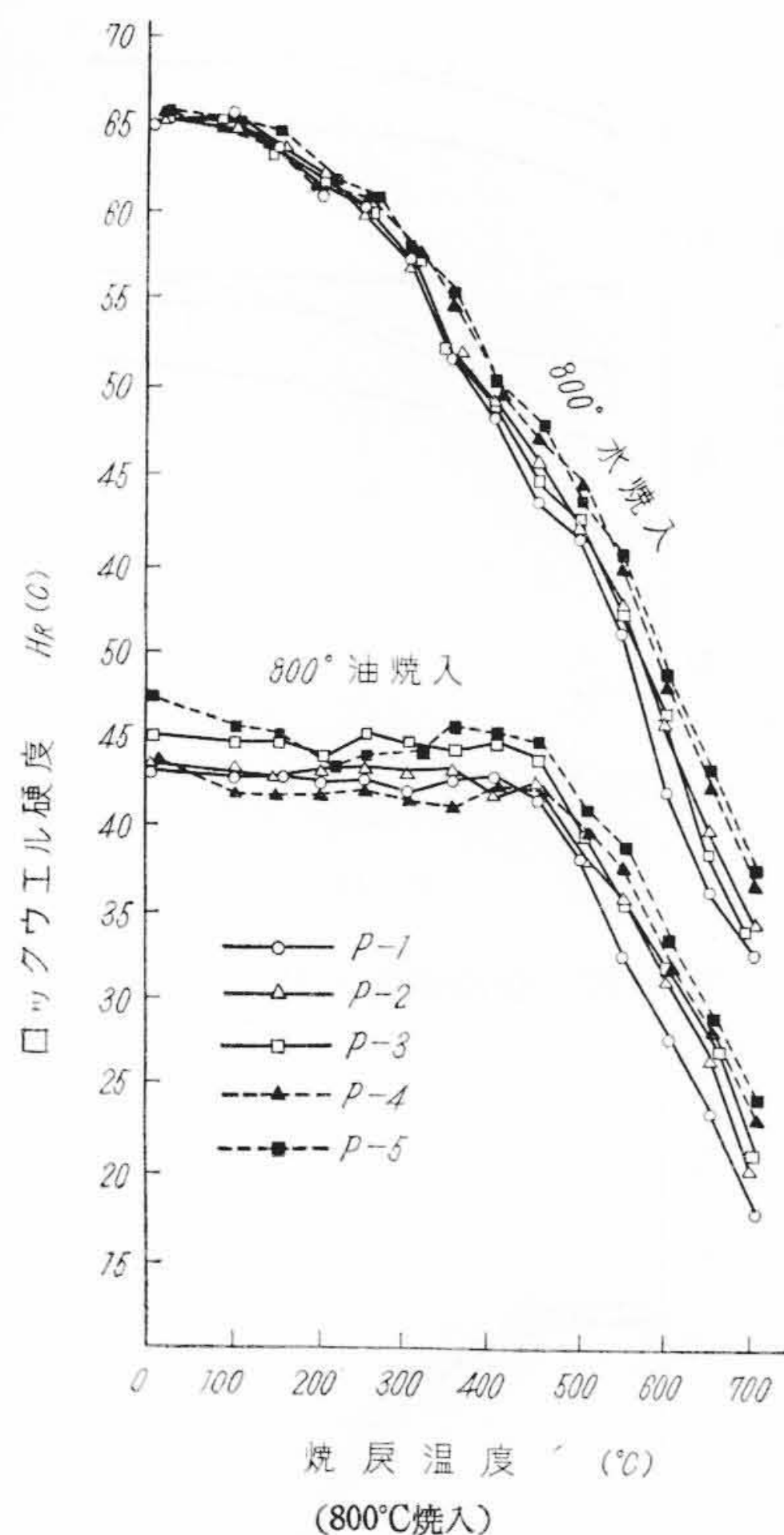
第11図 焼戻温度と硬度との関係

では主として r_R のため硬度低下をきたすが、この場合もP量の高いほどやや r_R が多いことが推定される。

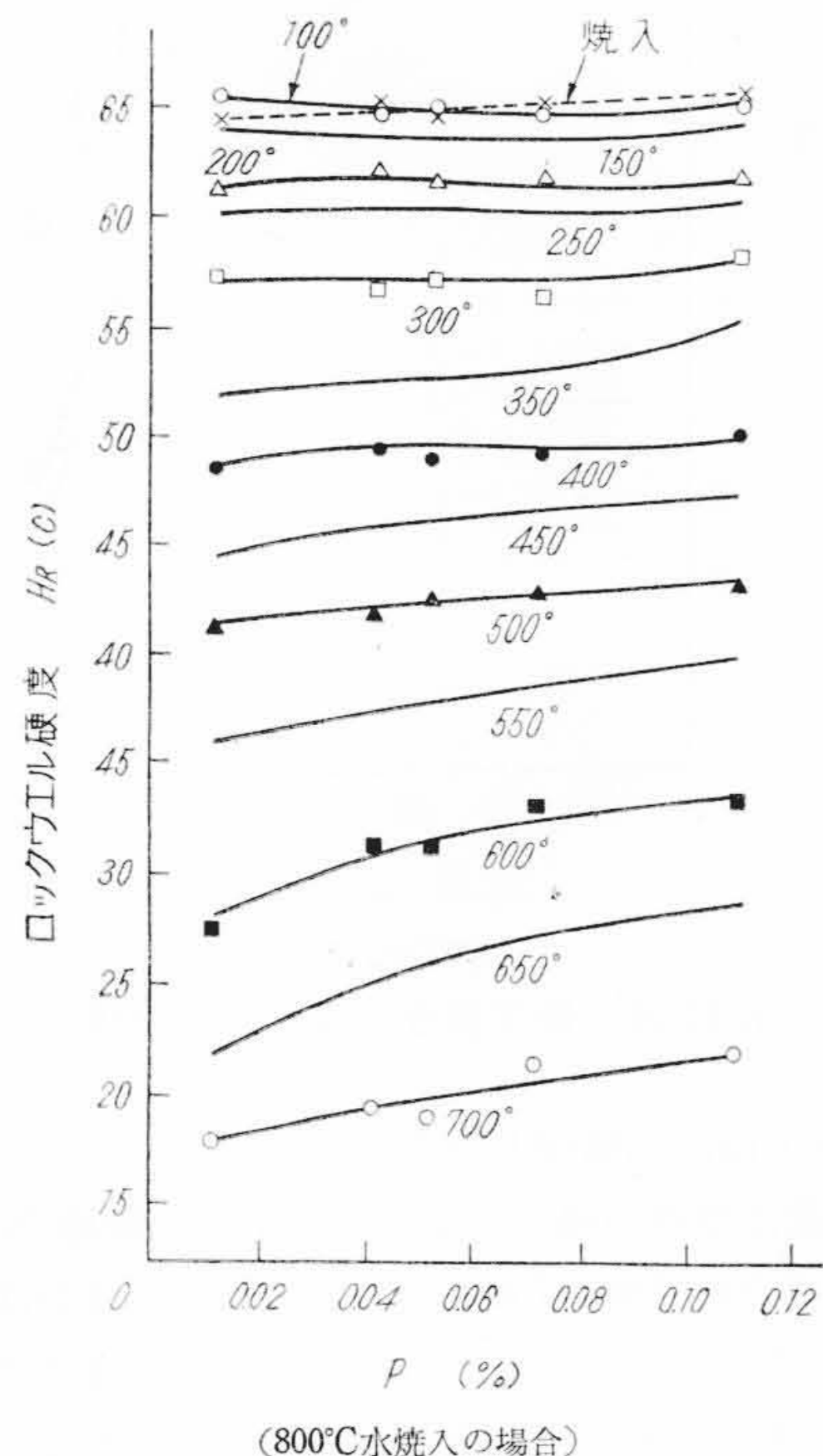
第9図は同じく油冷硬度とP量との関係を示す。 A_1 点以下から油冷した場合は水冷の場合と同傾向であるが、これ以上 900°C までは Ar' によるトランス発生のためむらが多くP量との関係も明確でない。 925°C 以上では水

冷の場合とほぼ同傾向となる。

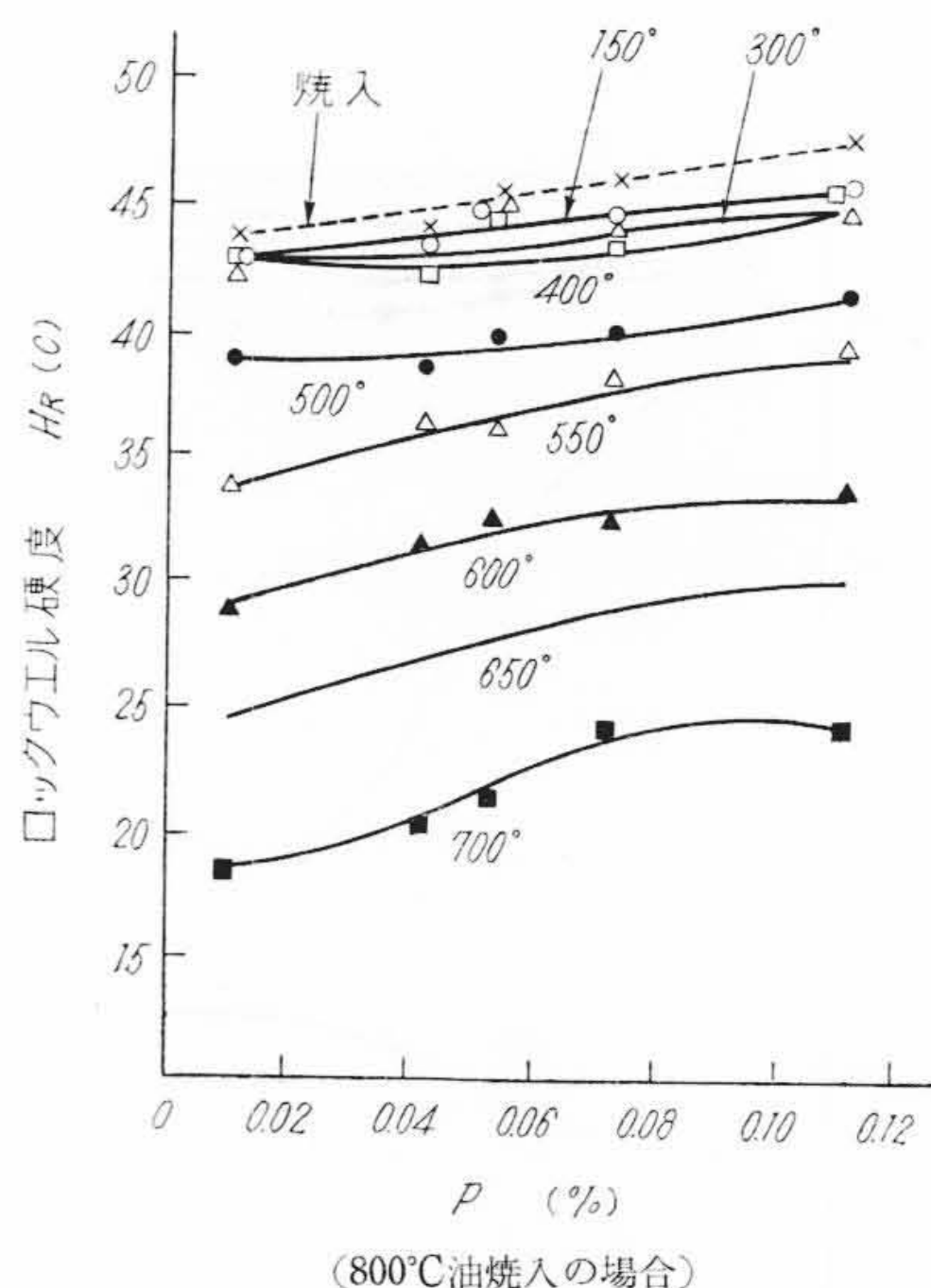
第10図は空冷の場合の硬度とP量との関係で、前述の 725°C の場合の硬度が 750°C の場合より高いほかはいずれも温度の高いほど、またP量の多いほど硬度大であることがわかる。なおこれら焼入試験片の代表的なものについて顕微鏡組織を観察したが、P含有量による組織的な



第12図 焼戻温度と硬度との関係



第13図 焼戻硬度とP量との関係



第14図 焼戻硬度とP量との関係

差異は認められない。

4.5 焼戻硬度

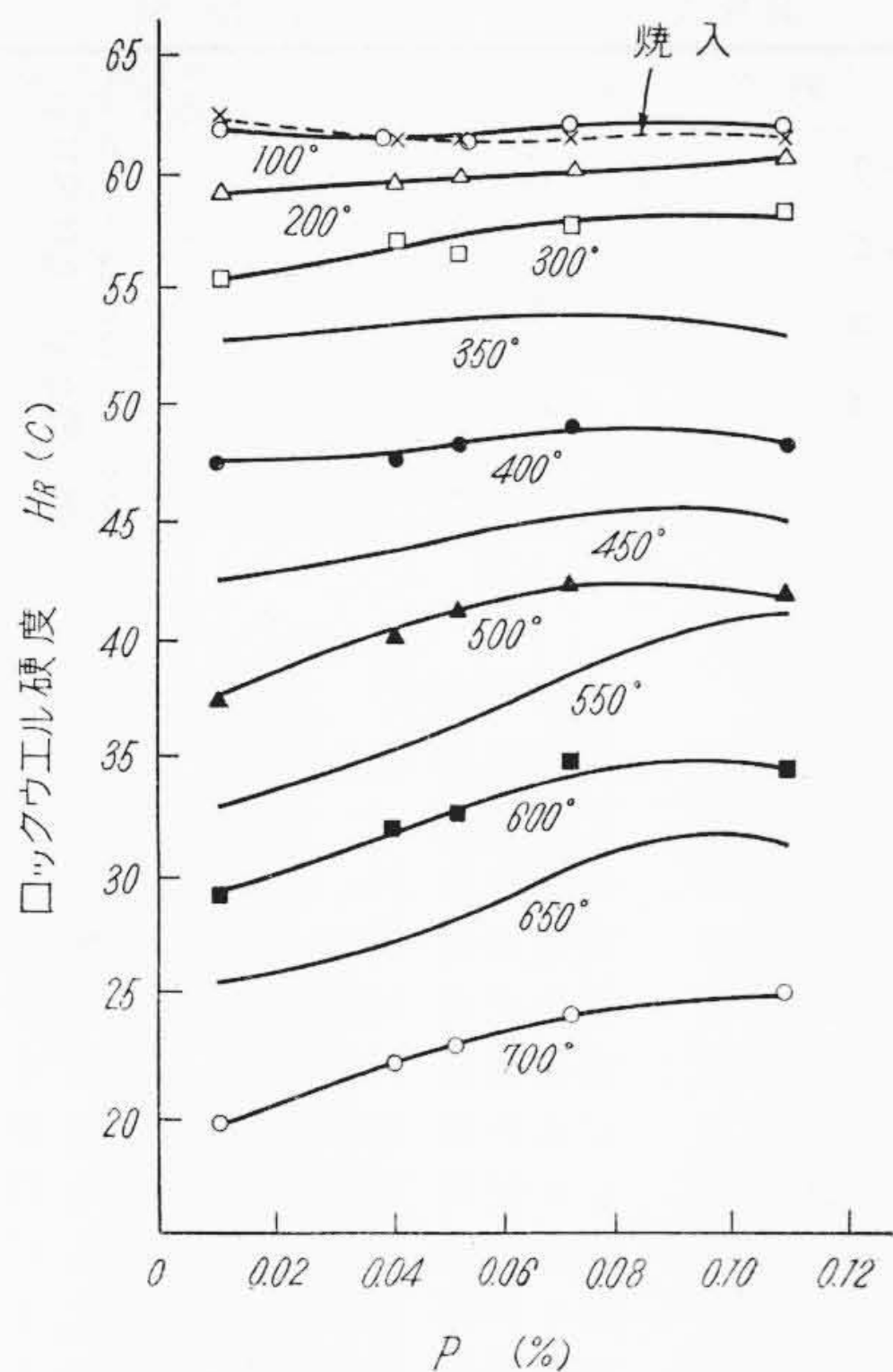
第11図は900°C水および油冷した試料を各温度に1時間階段的に焼戻を行った場合の焼戻硬度と温度との関係を示したものであり、第12図は同様800°C焼戻の場合である。焼戻過程における諸変化は各試料ともに同様であるが400°C以上の焼戻温度に対する軟化抵抗はP量の多いほどやや大で、この傾向は900°C焼戻の場合明らかである。

第13～16図は上記の場合の各焼戻硬度とP含有量との関係を示すものである。すなわち第13図より800°C水冷試料の焼戻硬度は250°CまではほとんどP量に関係なく漸減するが、それ以上では焼戻温度の高いほどまたP量の低いほど硬度低下の大きいことが明らかである。第14図の油冷試料の場合は焼戻のままの硬度がP量の多いほど大なる点を除けば同様のことがいえる。第15～16図は γ_R の分解のため低温焼戻硬度は800°C焼戻の場合とやや異なるが、やはりP量の多いほど焼戻軟化抵抗が大で焼戻温度の上昇するにしたがい低温焼鈍した場合と同一傾向をとることがわかる。

以上の焼戻試料の一部の顕微鏡組織を調べたがP量による変化は認められなかった。この結果のみで結論を引出すわけにはいかないが、焼戻軟化抵抗がPにより大きくなるのはやはり固溶したPによるもので析出 Fe_3P によるものとは考えられない。

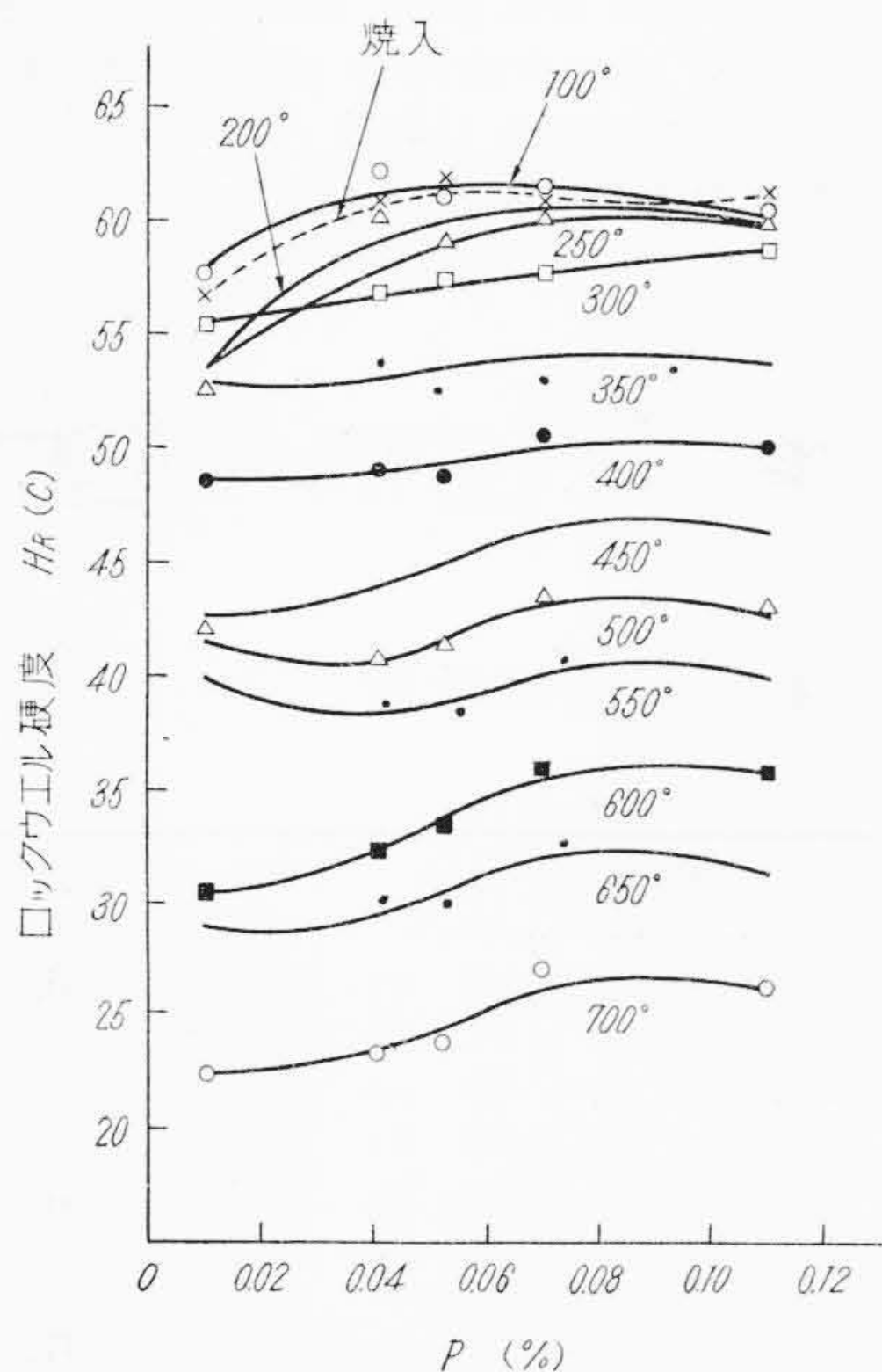
4.6 結晶粒度

第17図は各温度に対する結晶粒度の成長速度を示し、第18図は同じく各温度における結晶粒度とP含有量との関係を示したものである、両図より高炭素鋼のオース



(900°C水焼入の場合)

第15図 焼戻硬度とP量との関係

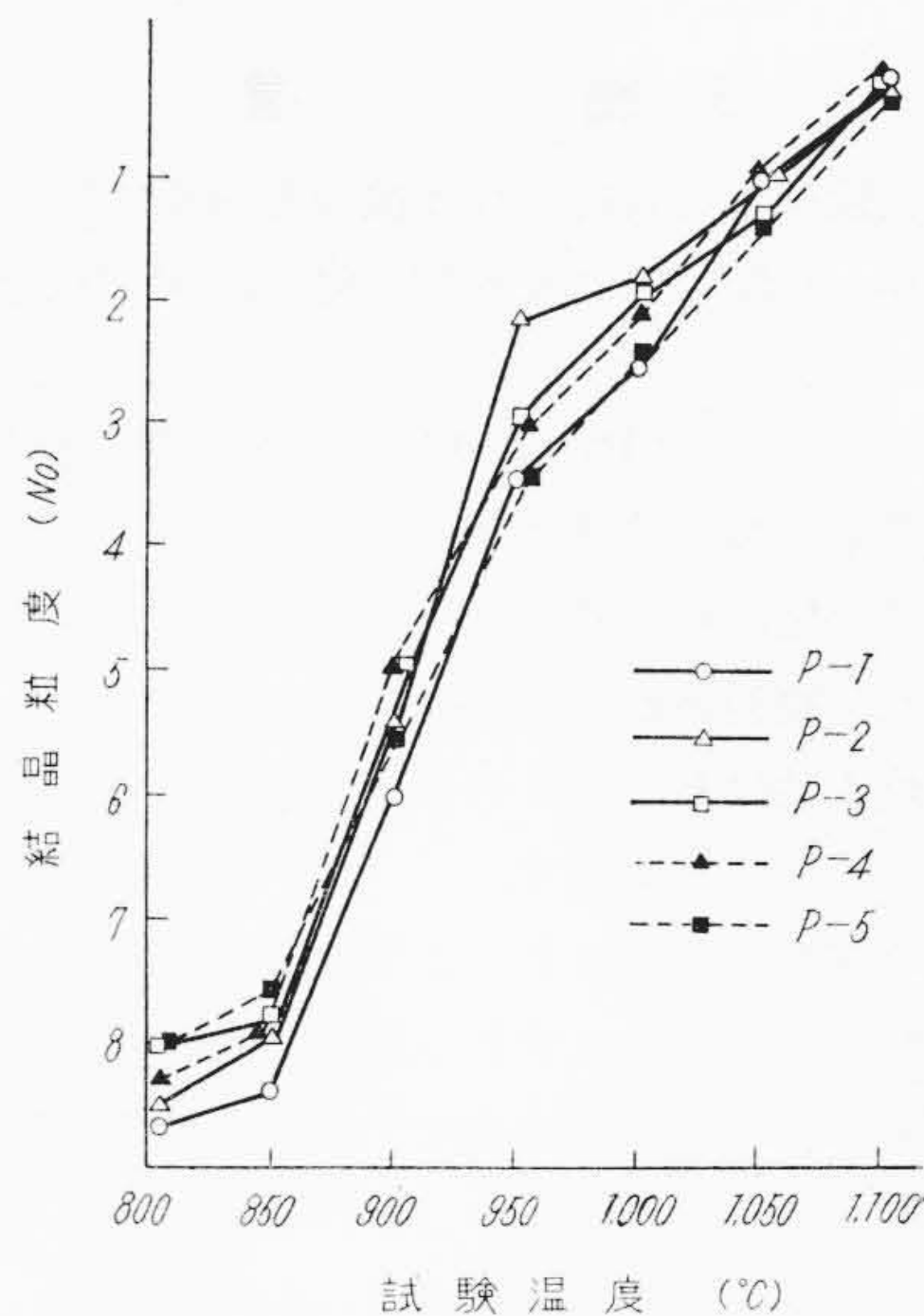


(900°C油焼入の場合)

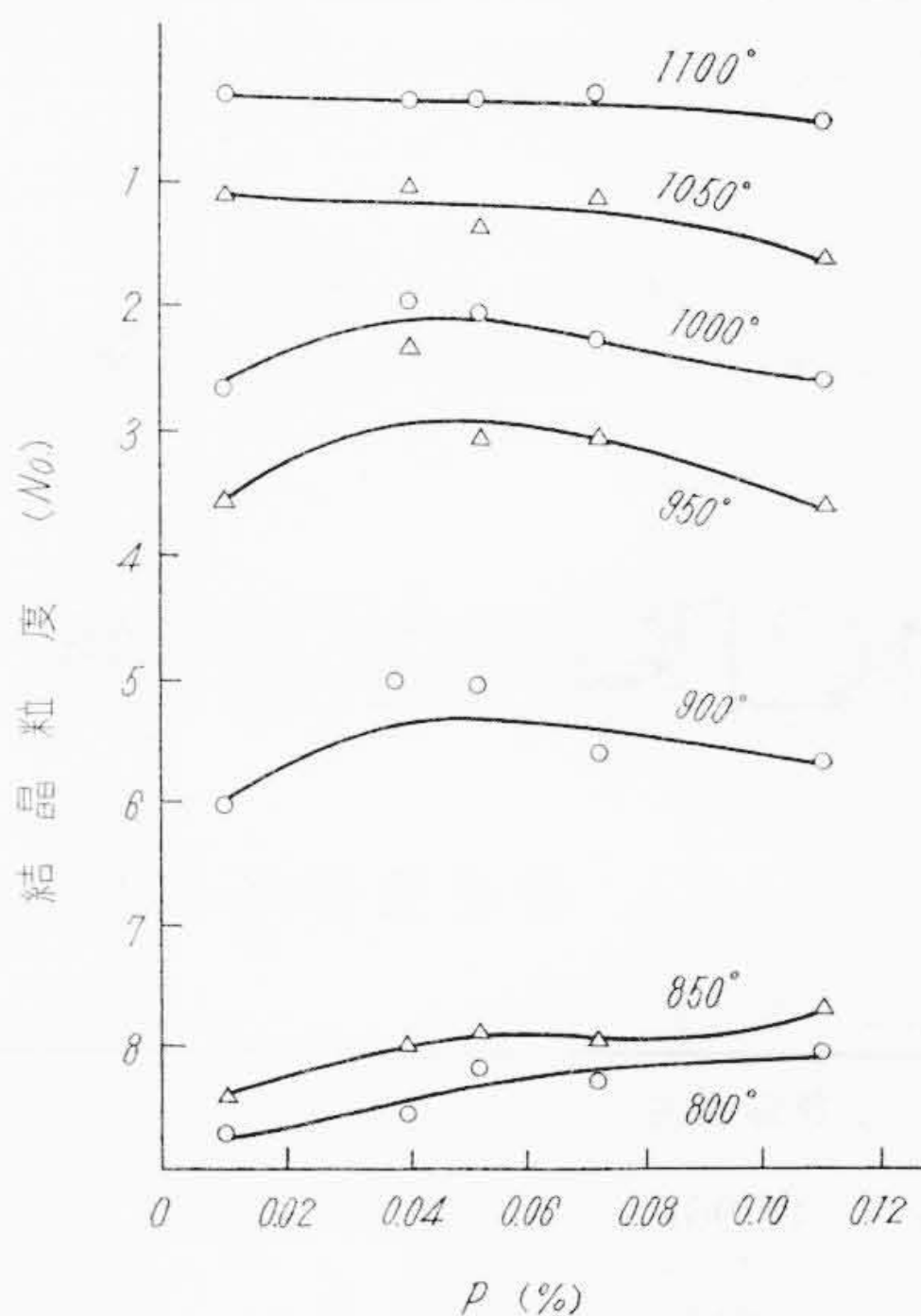
第16図 焼戻硬度とP量との関係

テナイト結晶粒は850°C以下ではPの含有によりやや粗大化の傾向があるが、900~1,000°CではP0.04%付近が大でこれ以上Pが増えるとむしろ小さくなり1,100°C加熱でもPの多いほどわずかに小さくなる結果を示している。

従来PはCと異なり結晶粒を粗大化する元素とされているが⁽¹⁷⁾、本研究試料は高温における結晶成長速度大な



第17図 結晶粒度と温度との関係



第18図 結晶粒度とP量との関係

る砂鉄系原料鉄からつくられた高炭素鋼であるから、普通の低炭素鋼における場合と異なるのは当然かもしれない。

4.7 清浄度試験

第6表は925°Cより水焼入した試料につき旧学振法により清浄度を求めた結果を示す。非金属介在物の判定法は今日新学振法に改められたが、微小黒鉛などが存在する場合などにはなお問題があり、その信頼度についても検討を要するが、本表の示すところによれば清浄度とP含有量との間に相関は認められない。

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 C1.15~1.22% の高炭素鋼に対し、P の成分が0~0.11% までの範囲内では

- (1) A₁変態点はPによりほとんど影響されない。
また熱膨脹系数に差異は認められない。
 - (2) 球状化に対しPはやや悪影響をもたらすものと考えられ、焼鈍硬度もやや高くなる。
 - (3) 焼入性はPによりやや増加され焼入硬度もわずかに高くなる傾向を示す。
 - (4) 焼戻軟化抵抗はPによりやや大となる。
 - (5) 結晶粒度に及ぼすPの影響は低温ではやや粗大化せしめるが、高温では逆にやや小さくする傾向がある。
 - (6) 清浄度とPとの関係は明らかでない。
- また以上の結果より本試料のPはほとんど基底フェライト中に固溶されているものと考えられる。
- 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) 小柴, 菊田: 日立評論 40, 549 (1958)

第6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)
P-1	A 0.11 B 2.00	0.22 2.03
P-2	A 0.22 B 3.06	1.22 2.89
P-3	A 0. B 3.25	0. 2.38
P-4	A 0.11 B 2.22	0.44 2.67
P-5	A 0. B 2.20	0. 2.30

- (2) 小柴, 菊田: 日立評論 41, 453 (1959)
- (3) 小柴, 菊田: 日立評論 41, 1015 (1959)
- (4) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 788 (昭29, 3)
- (5) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 789 (昭29, 3)
- (6) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 790 (昭29, 4)
- (7) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 794 (昭29, 4)
- (8) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 817 (昭29, 9)
- (9) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 831 (昭29, 12)
- (10) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 835 (昭29, 12)
- (11) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 836 (昭30, 1)
- (12) 小柴, 菊田: 安来研報 No. 837 (昭30, 1)
- (13) 足立: 鉄と鋼 20, 12, 851 (1933)
- (14) J. L. Haughton: Iron and Steel Inst. 1, 417 (1927)
- (15) Stead: Iron and Steel Inst. 1, 60 (1900)
- (16) Sauver: Metallography and heat treatment of iron and steel (1912)
- (17) 嘉村: 鉄と鋼 18, 4, 405 (1932)

特 許 と 新 案

最近登録された日立製作所の特許および実用新案 (その7)

(第73頁より続く)

種 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
実用新案	497961	電 線 接 続 部 の 防 水 被 覆 装 置	亀 戸 工 場	大 竹 政 純 久 郷 松 雄	34. 7. 28
"	497962	二 重 釜 の 内 釜	亀 戸 工 場	益 田 貞 三 梅 山 克 巳	"
"	496750	冷 蔵 庫 用 棚 受 お よ び 棚 網 の 構 造	栃 木 工 場	須 藤 清 治 権 守 博 章	34. 7. 6
"	497950	箱 形 冷 蔵 庫 用 蒸 発 器	栃 木 工 場	須 藤 清 治 喜 多 久 雄 本 田 寿 一	34. 7. 28
"	496688	交 換 機 の 機 器 取 付 柱	戸 塚 工 場	林 関 吉 夫 関 一 雄	34. 7. 6
"	497932	真 空 管 の 故 障 検 知 装 置	戸 塚 工 場	渡 辺 剛 造	34. 7. 28
"	496684	真 空 管 陰 極	茂 原 工 場	沓 掛 光 成	34. 7. 6
"	496683	電 気 接 点 材 料 試 験 装 置	中央研究所	武 谷 良 明	"
"	496690	液 面 検 知 装 置	中央研究所	二 木 久 夫	"
"	497920	電 気 発 光 燈	中央研究所	中 村 純 之 助	34. 7. 28
"	497926	進行波管の永久磁石による周期磁界装置	中央研究所	関 口 存 哉	"
実用新案	497928	電 気 ダ イ ア ル ゲ ー ジ	中央研究所	池 上 和 一	"