

砂鉄系原料鉄の配合量を異にする3種の 刃物鋼のガス含有量について

A Study on the Gas Contained in Three Types of Cutlery Steels Containing
Different Percentage of Iron Derived from Iron Sand

菊田 光 男* 木 村 伸*
Mitsuo Kikuta Shin Kimura

内 容 梗 概

砂鉄からつくられる鋼の優秀性の一因は、古くからその含有ガスが少ないことに基くものであらうとされている。本研究は、この問題の追求を目的として行なったものである。

すなわち砂鉄系原料鉄の配合率を 100, 50%および 0%にかえた3種の刃物鋼について、各種熱処理を行った場合のガスの挙動を追求し、また真空熔融によるガス分析のさいのガス抽出温度を種々かえてガス抽出量との関係を求め、含有ガスの形態を推定した。

その結果、どの鋼種も素材中の水素、窒素量は焼鈍によって減少し、とくに水素量の低下は大きい。また水素量は水焼入によって増加し、焼戻によって減少するが、窒素量は焼入、焼戻によって変化せず、酸素量はいずれの場合も変化しない。なおこの傾向については砂鉄系原料鉄の配合量を異にする各鋼種間の差異は認められない。

次にガス抽出温度とガス抽出量との関係において、水素はいずれも A₁ 変態点以上でほとんど抽出され、窒素、酸素は熔融点以上で抽出量が急増するが、窒素量は屑鉄系原料鉄の多いほど高値を示す。なお酸素量については、その全抽出量は鋼種によってほとんど差異がないが、特に屑鉄系では低温で抽出される酸素量が多い傾向にある。これは鋼中に存在する酸素の形態に関連するものと推定され、これらの結果と、従来の研究結果とを比較検討して考察した。

1. 結 言

古来より当山陰地方産の砂鉄を主原料として製造された鋼は韌性にとみ、すぐれた性能をもつといわれる。しかしその優秀性の裏付けとなる化学的根拠は、数多くの研究によって追求されているにもかかわらず、いまだ決定的な結論が見出されていない。そのうちで従来より一般に信じられてきた因子の一つは不純物とくに鋼中のガス含有量が少ないということで、これに関する研究が石垣氏⁽¹⁾により発表されている。

著者らも真空熔融法によるガス分析装置を用い、この原料鉄を異にする刃物鋼について多数の試料をガス分析してその結果を報告し⁽²⁾、また鋼中におけるガスの形態によって、熱処理履歴あるいはガス抽出温度とガス抽出量とに関連があることを報告した⁽³⁾⁽⁴⁾。

今回はこれらの研究結果を参照し、上記のように砂鉄製刃物鋼の優秀性に関する諸問題解明の一助とするため、各種刃物鋼のガス含有量に及ぼす各種熱処理の影響および各種刃物鋼に含有されるガスの形態を推定するためにガス抽出温度とガス抽出量との関係を検討した。以下にその詳細を述べる。

2. 試料および実験方法

本研究に用いた試料は、いずれも当工場生産品中より採取したもので、その化学組成を第1表に示す。

第1表の各試料の履歴を略記すれば、砂鉄系 100%の刃物鋼(白紙2号AおよびB)とは雲伯地方より産出される砂鉄を木炭とともに低温還元して白鉄となし、原料鉄としてこの白鉄を 100% 使用し、電気炉で刃物鋼を吹製して圧延せるものである。

また砂鉄系 50%(黄紙2号AおよびB)とは、上記の砂鉄系原料鉄を 50% 使用し、残部は市販のスクラップを配合吹製したもので、さらに砂鉄系 0%(C4)とは、原料鉄として全部市販スクラップを用いた高炭素鋼であるが、これらは砂鉄系原料鉄の配合率を異にす

* 日立金属工業株式会社安来工場

第1表 試料の化学成分

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
砂鉄系100%(白2,A)	1.11	0.08	0.12	0.011	0.003	0.03	0.07	0.08	0.04
砂鉄系100%(白2,B)	1.15	0.11	0.14	0.010	0.003	Nil	0.07	0.10	0.06
砂鉄系 50%(黄2,A)	1.12	0.15	0.25	0.021	0.006	0.07	0.11	0.11	0.13
砂鉄系 50%(黄2,B)	1.15	0.17	0.25	0.020	0.005	0.05	0.10	0.10	0.11
砂鉄系 0%(C4)	1.04	0.20	0.36	0.010	0.009	0.06	0.04	Nil	0.15

るのみで、以後の精錬、加工法などはまったく同様に処理したものである。

素材は 20 mm φ に圧延後、酸化ふんいき中で軟化焼鈍し、10mm φ × 7 ~ 8 mm l に仕上げた。

熱処理の影響に対する各試料の熱処理方法は次の5種類とし、熱処理後ただちに表面を研磨してスケールをのぞき、ベンゾールで洗浄し、重量測定後、既報⁽⁵⁾のガス分析装置を用いてガス分析を行った。なお試料の加熱にさいしては、十分乾燥した木炭を充てんした焼鈍ケース内に試料をいれて密封し、酸化脱炭を防止した。

- 熱処理方法: (1) 800°C × 1時間 焼鈍
(2) 930°C × 1時間 焼鈍
(3) 800°C 水焼入
(4) 930°C 水焼入
(5) 800°C 水焼入 → 200°C × 1時間 焼戻

またガス抽出温度とガス抽出量との関係を検討する実験においては、前記素材のままを用い、熱処理は行わなかった。

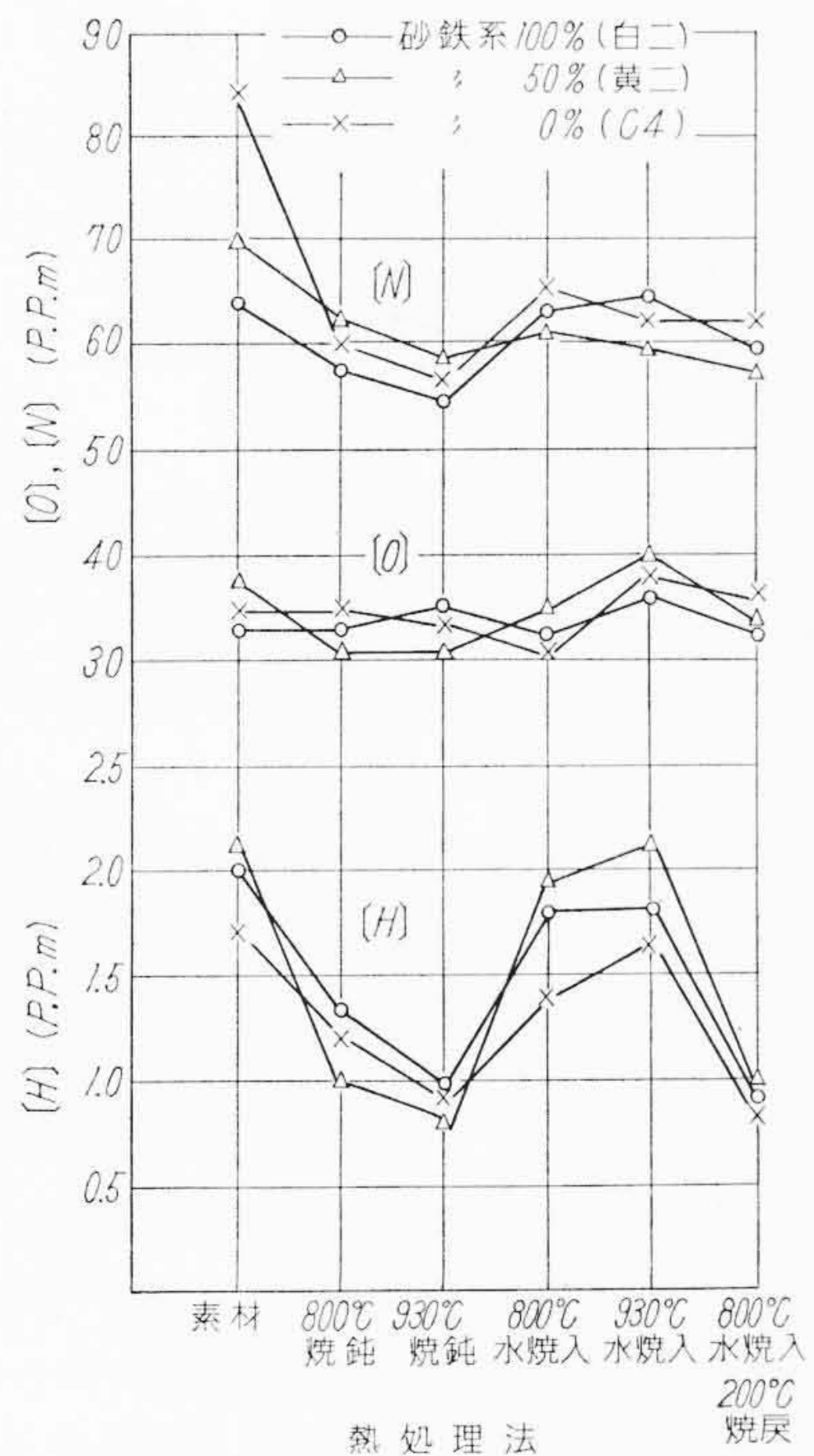
ガス分析方法は、同一試料にてガス抽出温度を 700, 1,000, 1,300, 1,500°C および 1,650°C の5段階とし、各温度においてガスを抽出、分析後すみやかに次の温度に上昇してガスの抽出分析操作を繰り返えした。

3. 実 験 結 果

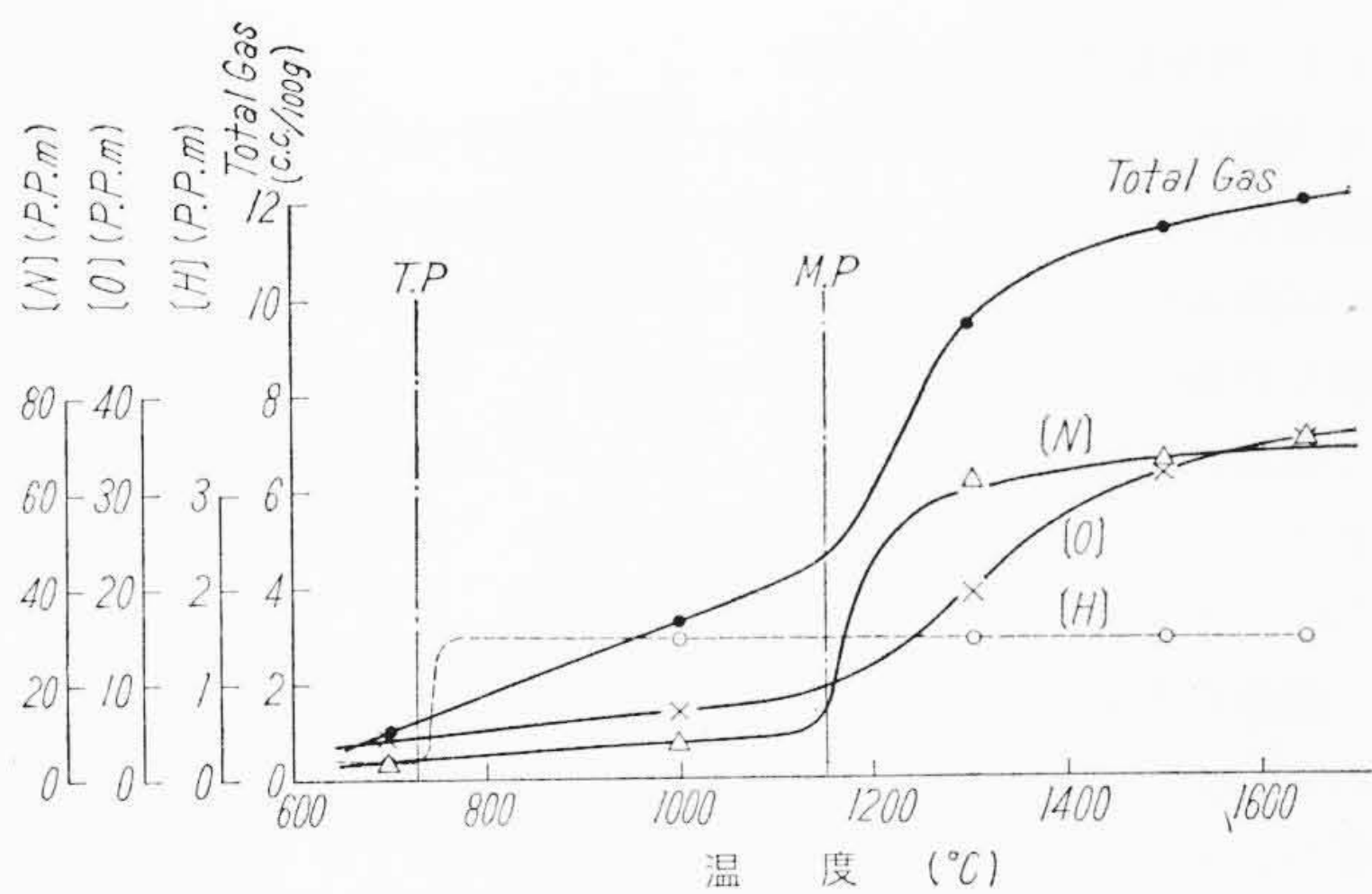
前述の実験方法に基いて実験した結果

3.1 ガス含有量に及ぼす熱処理の影響

同一鋼種の試料について5種類の熱処理方法を実施した。各熱処



第1図 熱処理法とガス含有量との関係



第2図 砂鉄系100%(白2, A)の、ガス抽出温度とガス抽出量の関係

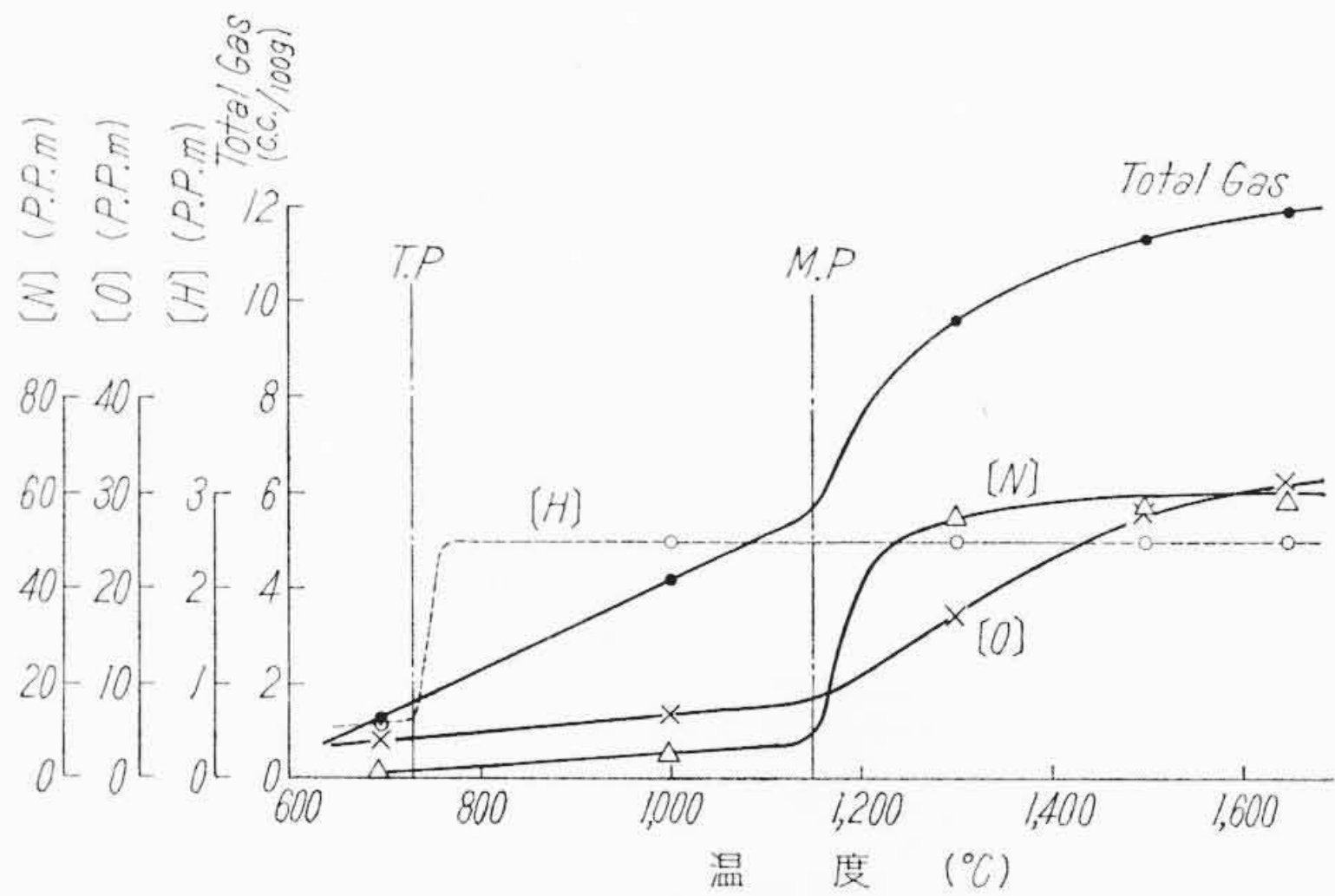
理後の試料のガス分析結果を示すと第1図のとおりである。

第1図におけるガス分析値は、いずれも分析温度 1,650°C の場合の含有量であり、砂鉄系 100% および 50% のガス分析値は、それぞれ A と B 試料の平均値を記したものである。

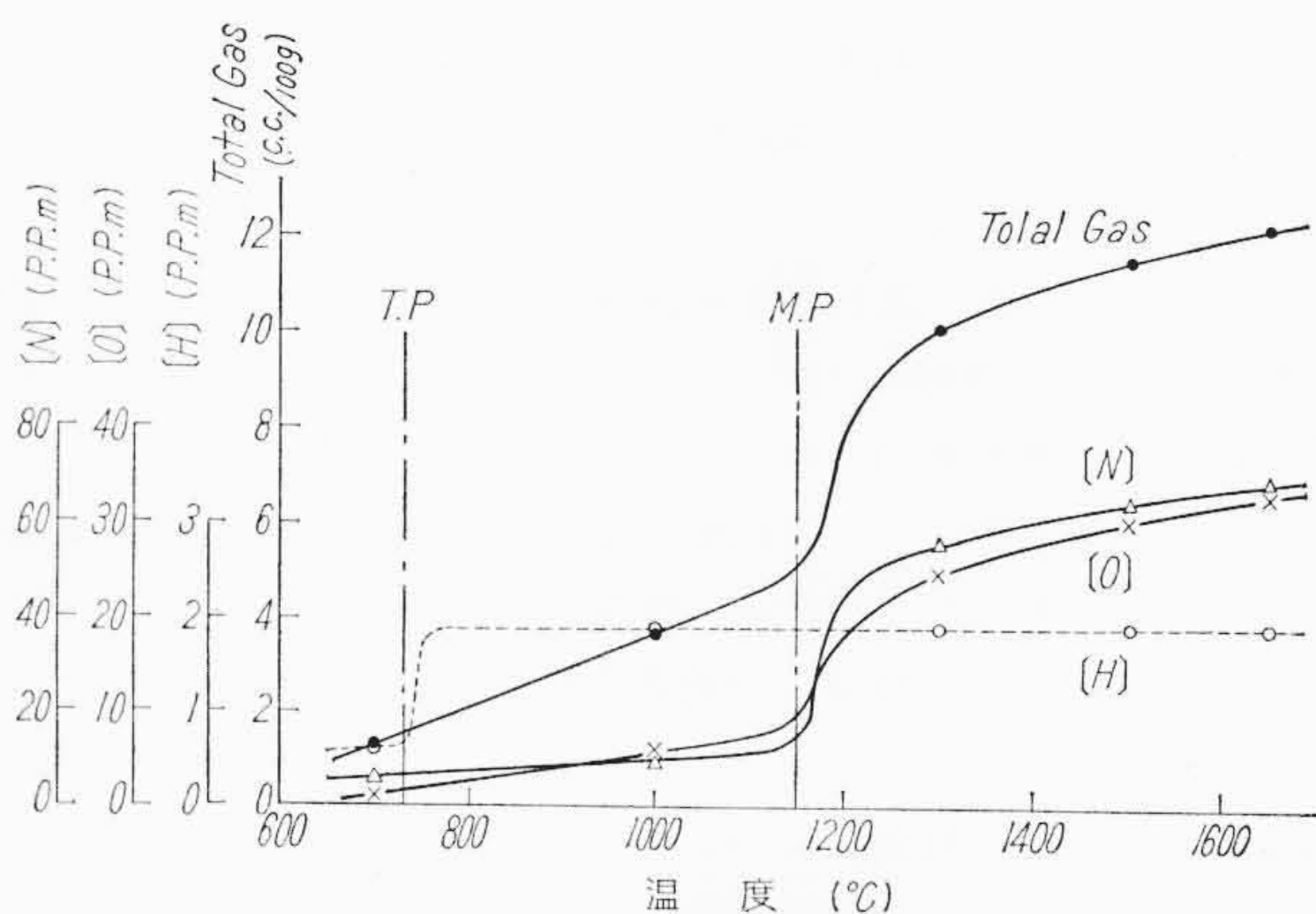
図より明らかなように、酸素は熱処理によって差異がなく、影響をうけないが、窒素含有量は、熱処理によってわずかに減少するようであり、とくに全スクラップ系のものは熱処理によって減少している。また水素含有量については、加熱後、冷却過程における放出などが考えられ、また常温にて保存中の逸出なども推測され、最適の試料採取法ではないが、焼鈍加熱によって含有量が減少し、水焼入によって増加する傾向にあり、焼戻によっても減少の傾向がみられる。全般的にみて原料鉄の配合量の差異による影響はみとめられなかった。

3.2 ガス抽出量に及ぼす抽出温度の影響

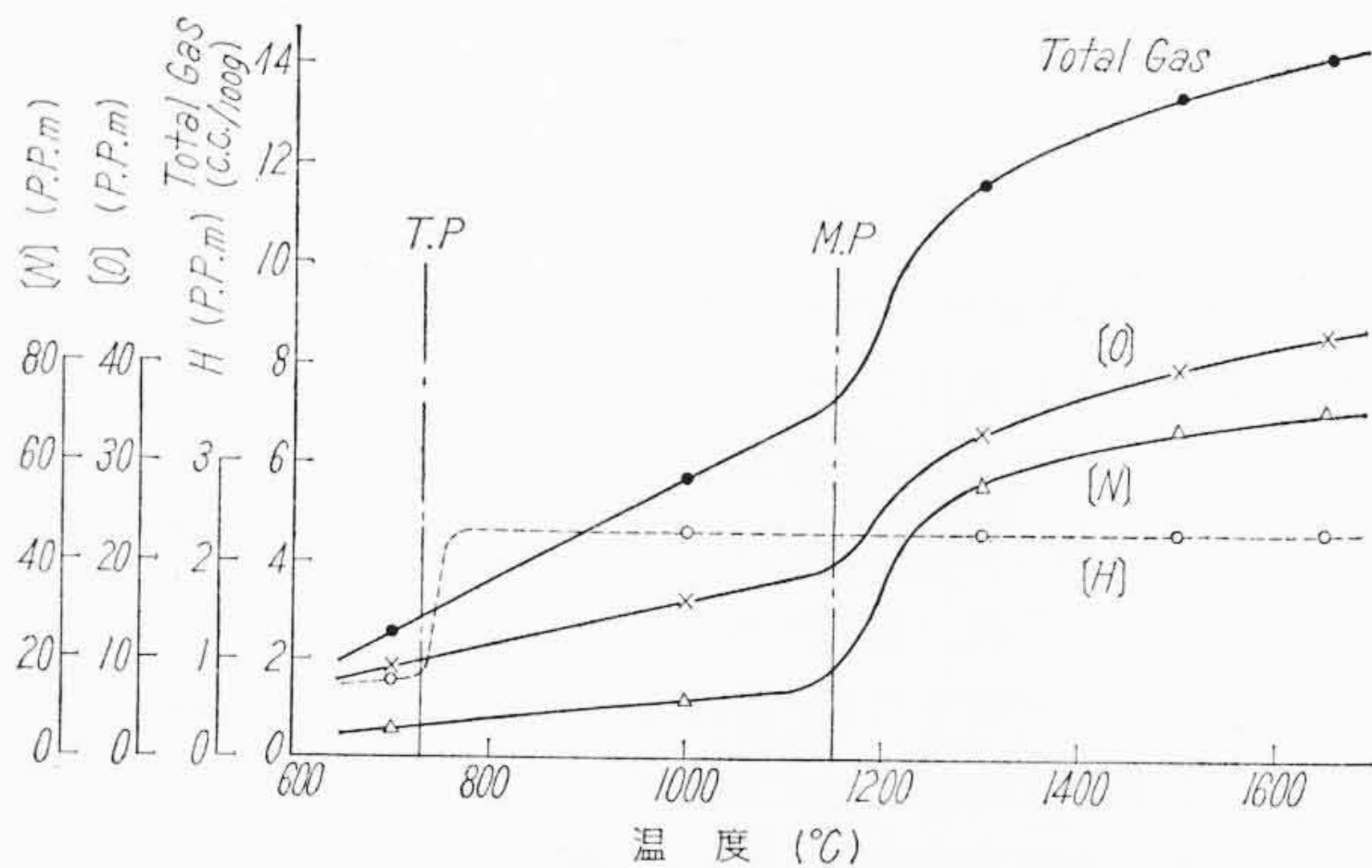
各素材試料について、同一試料で抽出温度を連続的に変えた場合のガス抽出量を求め、ガス抽出温度と各ガス抽出量との関係を検討した。その結果を示すと第2~6図のとおりである。(図中T. P. は変態点を、M. P. は熔融点を示す。)



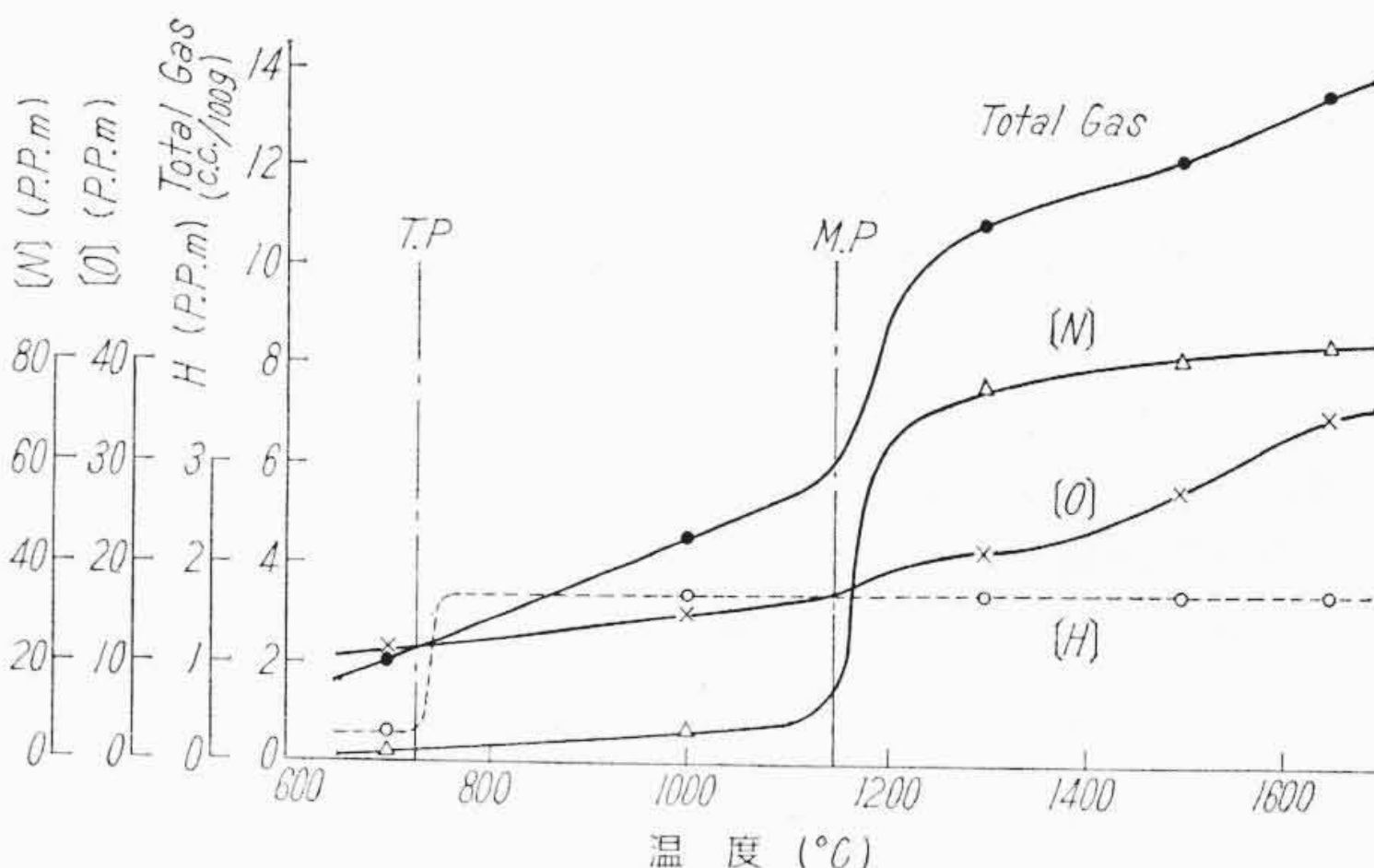
第3図 砂鉄系100%(白2, B)のガス抽出温度とガス抽出量の関係



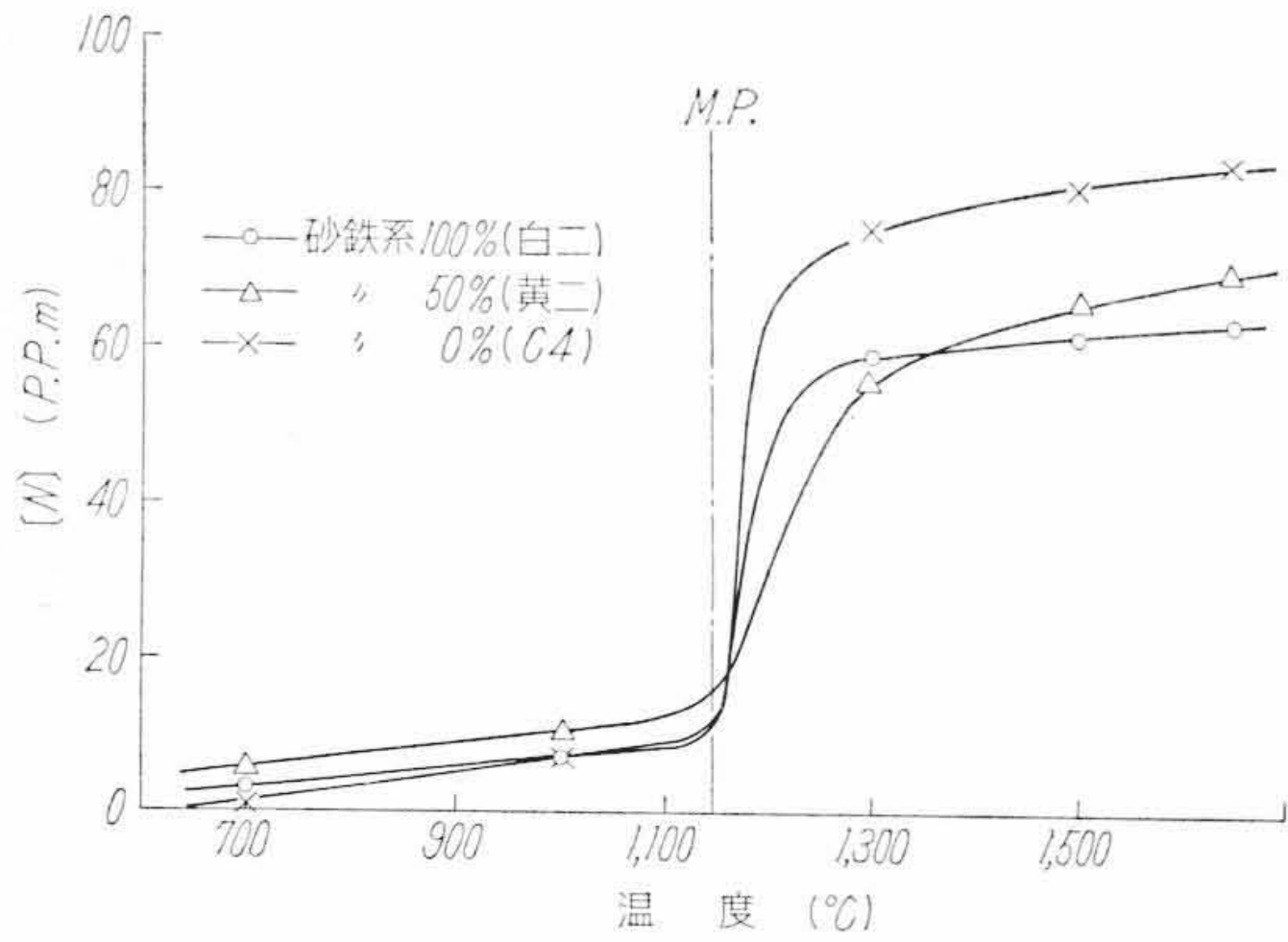
第4図 砂鉄系50%(黄2, A)のガス抽出温度とガス抽出量の関係



第5図 砂鉄系50%(黄2, B)のガス抽出温度とガス抽出量の関係



第6図 砂鉄系0%(C4)のガス抽出温度とガス抽出量の関係



第7図 窒素抽出量と抽出温度の関係

これらの結果から、いずれの試料も水素は 800°Cでほとんど抽出され、既報⁽⁴⁾のように A₁ 変態点以上の加熱でほぼ抽出されるようである。これに対して酸素および窒素は融点以上の加熱によって抽出量が急増し、窒素は 1,650°Cでほとんど抽出されるが、酸素はなお完全に抽出されない。

次に砂鉄系原料鉄の配合量との関係を明らかにするために、原料鉄の配合率別に3鋼種に分類し、その平均値をもって比較図示すると第7図および第8図のとおりである。

第7図は、窒素量について比較したもので、抽出の傾向は3鋼種ともほぼ同様であるが、砂鉄系 100%のものは低温で抽出が完了するようである。なお含有量も砂鉄系原料鉄の配合量の多いものほど低い傾向にある。

第8図は、同様に酸素量について比較したもので、砂鉄系 100%のものは融点までの低温抽出量が少なく、50%のものがこれについている。しかし 1,650°Cにてもなお抽出は完全ではなく、特に全スクラップ系のものはこの傾向が著しい。

しかし原料鉄の配合量をことにするこれら3鋼種間の酸素含有量については大差がない。

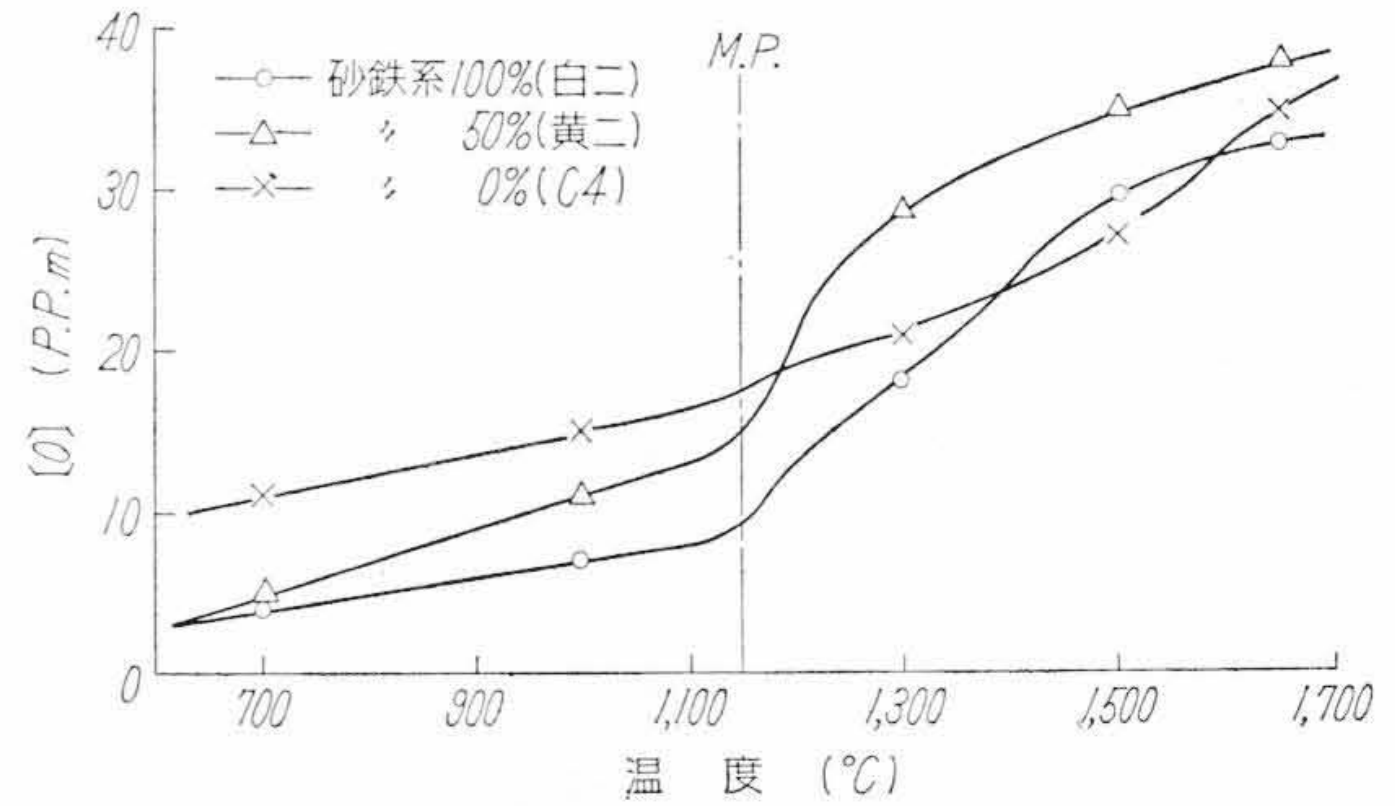
4. 考 察

4.1 従来の参考資料に対する検討

実験結果に対する検討を行う前に、従来の砂鉄系鋼に関する資料を考察すると、このうち比較的詳細に研究されたものに前記石垣氏⁽¹⁾の報告がある。これは同じく日立金属株式会社の砂鉄系鋼のほかについてガス分析、機械的性質などを検討されている。すなわち砂鉄系原料鉄、屑鉄その他の原料鉄から吹製した10数種の鉄鋼を試料とし、水素還元法によって酸素量を、蒸溜法によって窒素量を定量した結果、砂鉄系原料鉄を用いた鋼は [N] 約 0.007%, [O] 約 0.010%, 砂鉄系+屑鉄系原料鉄を用いた鋼は、[N] 0.008~0.009%, [O] 約 0.013%, さらに屑鉄系のものでは [N] 約 0.006%, [O] 0.030~0.050% などと報告され、機械的試験の結果とあわせ砂鉄系の優秀性の原因は酸素量少なきためであるとされている。

これは筆者らの実験結果と若干異なり、窒素の値は、ほぼ同程度であるが、原料鉄、とくに鳥上木炭鉄はスウェーデン鉄と同様にほかの鉄鉄より窒素含有量が低く、鋼の含有量に比較しても低い値であることが知られており、さらに第2表に示すとおり筆者らがこの種の鉄鋼を多数ガス分析した結果によっても、砂鉄系原料鉄により吹製した鋼は双物鋼のみならずほかの鋼種においても一般に窒素含有量が低い傾向にある⁽⁶⁾⁽⁷⁾から屑鉄系のもので窒素量の少ない上記の結果は検討の余地があると考えられる。

岩瀬氏らも砂鉄系の場合と原料が異なるが、海綿鉄と屑鉄両原料鉄の比較研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾において屑鉄系の窒素含有量がほぼ2倍近くある結果を報告している。



第8図 酸素抽出量と抽出温度の関係

また酸素の分析値は水素還元法による値で、同法は分析方法自体に問題点が多く、現在は採用されていない。この分析法よりくる実験誤差が大きいためか、試料自体に巣そのほかの欠陥があったために異常な高値を示したのか、いずれにしても酸素含有量が過大の感がある。

ガス分析方法については最近学振その他社内においても種々検討され、酸素分析法は真空熔融法に限られ、迅速かつ精度の高いガス分析装置が各所に設けられ、信頼されうる結果が得られるようになった。また一方製鋼法の進歩も著しく現今鋼の酸素含有量は理論平衡値に近い値まで脱酸精錬されており、筆者らの経験によっても欠陥のない鋼の酸素含有量はC含有量にも関係するが、ほとんど0.010%以下である。

4.2 実験結果に対する検討

本実験においては、原料鉄配合量の影響を検討するためにほかの実験条件は同一とした、すなわち製鋼法は原料鉄のみを異にし、ほかの熔解条件、造塊、圧延、および熱処理条件などすべてをできうる限り同様にし、ガス分析試料採取についても巣、偏析などを考慮して慎重に採取し、分析条件（たとえばガス抽出温度、抽出時間、分析方法など）も同一として実験した。

(a) ガス含有量に及ぼす熱処理の影響

鋼中の水素は拡散しやすく常温でも放出するとされており加熱によって逸出しやすくなり、その結果焼鈍処理によって水素含有量がいずれも低下する。しかし高温加熱ほどこの傾向が大きいのは当然と考えられる。また水焼入すれば試料に接触する水は水蒸気膜となり、さらに赤熱試料にふれて試料の表面層近くに水素が吸着あるいは吸収されて含有量が増加すると考えられ、水焼入により水素量が増加することを報告した文献も二、三ある。たとえば吉井氏ら⁽¹⁰⁾は900°Cから水冷した場合に試料表面層ほど水素量が多く、中心部ほど低いことから試料表面に接触する水蒸気膜が分解して水素が吸収されると報告し、また加熱温度、水温の高いほどこの傾向が大であることを述べており、実験結果のとおり930°C加熱の場合が800°Cの場合に比較してこの傾向が大きいのは当然で、焼戻を行った場合にふたたび水素量が減るのは上記のように拡散による減少と推定される。岩瀬氏⁽⁸⁾のように不純物の少ないいわゆる Virginity を有する砂鉄系鋼は水素を逸出、吸収しやすいという説もあるが、これについてはさらに検討してみたい。

次に窒素含有量は最初の加熱によって若干低下しているが、その後の熱処理ではほとんど変化がない。鋼中の窒素は大部分が窒化物として存在する⁽¹¹⁾、特に Cr, Al などとは窒化物をつくりやすく合金元素量の高い合金鋼では窒素量も高いが一部は分子状の窒素が小さい気泡あるいは鋼中に溶解している場合もあるといわれ、これが逸出したものと考えられる、しかし原子量の小さい水素ほど著しくない。

第2表 双物鋼のガス含有量

	[H] %	[O] %	[N] %
砂鉄系原料鉄 100 %	0.00020	0.0027	0.0045
砂鉄系原料鉄 50 %	0.00017	0.0025	0.0064
砂鉄系原料鉄 0 %	0.00013	0.0023	0.0082

(最近10数試料の平均含有量)

また酸素は熱処理によって変化しないが、これは大部分の酸素が水素あるいは一部の窒素のように遊離のガス状態で鋼中に存在するものでなく鉄および合金元素と酸化物を形成し、これが安定であるためと考えられ、低温加熱ではなんら影響されないことを意味している。

なお砂鉄系原料鉄の配合量の差異による各鋼種間の相違は認められない。

(b) ガス抽出量に及ぼすガス抽出温度の影響

第2～6図に各鋼種のガス抽出曲線を示したが、これらによると本研究における各鋼種では水素は800°C以上の真空加熱でほとんど抽出されており、真空加熱下における水素は拡散抽出されやすく、特に鋼のA₁変態における結晶格子の転換によって分子状の水素がほとんど抽出されるのではないかと考えられる⁽⁴⁾。

しかし窒素および酸素は真空熔融によってはじめて抽出量が急増し、窒素は1,650°Cでほぼ抽出されるが、酸素はなお完全に抽出されないようである。

窒素は前述のように一部分子状のものも存在すると思われる、また真空中でCが存在する状態において、1,000°C以下で分解するといわれるFe, Mnなどの窒化物は比較的低温で抽出されるが、試料の溶解によってさらに大部分が分解抽出される。なお窒化物は1,650°Cでほとんど分解されるといわれ、さらに酸化物は分解温度が比較的高く、C存在下における真空溶解においても酸素の完全抽出には1,700～1,800°Cを必要とするといわれている⁽¹¹⁾ことから、これら窒素および酸素の抽出曲線は納得できる。

なお原料鉄の配合量をかえた3鋼種の窒素および酸素の抽出曲線を比較すれば、(第7, 8図参照)窒素は砂鉄系100%のものが比較的低温で抽出されるようであるが、抽出曲線の傾向には大差ない。しかし含有量は第2表に示すように、また本研究に使用した試料以外の鋼種においても明らかに砂鉄系原料鉄の配合量の多いものほど窒素量が低い傾向にある。

次に酸素の抽出曲線について、本研究でガス抽出温度を種々かえて分別抽出した目的は鋼中に存在する酸素が形成するところの各種金属酸化物の形態を推定するため、鋼中の全酸素量は同一であっても酸化物の形態が異なれば鋼の諸性質に及ぼす影響も異なることが考えられ、このための分別真空抽出法について古くから多数の研究がなされている^{(11)～(15)}。筆者らも鋼中に存在すると思われる各種酸化物について分別真空抽出して、各種酸化物の分解抽出状態を報告したが⁽¹⁶⁾、これらによると黒鉛るつぽを使用して真空抽出した場合、抽出温度1,000～1,300°CではFeO, MnOなどの酸化物が抽出され、1,300～1,550°Cでは主としてSiO₂, Cr₂O₃などが抽出され、1,600°C以上でAl₂O₃, TiO₂そのほか抽出されるようである。

この結果にもとづいて第8図の酸素抽出曲線を考察すれば、砂鉄系原料鉄の多いものほど低温抽出の酸素量が低く、砂鉄系原料

鉄を用いたものは熔融点以上で抽出量が急増し、1,650°Cではやや平衡値に近い値を示すが、全屑鉄系試料では低温抽出の酸素量が最も多く、1,650°Cにおいてもなお抽出が不完全のように思われることから屑鉄原料鉄のみを用いたものはFeO, MnOあるいはAl₂O₃系統の酸化物が多く、砂鉄系ではSiO₂系統の酸化物が多いものと推定される。しかし1,650°Cにおける抽出の全酸素量には鋼種間の差異があまりない。

したがって酸素量は同程度であっても諸性質に及ぼす酸素の影響は、それぞれ異なってくるものと思われ、この点については稿を改めさらに検討したいと考える。

5. 結 言

砂鉄系原料鉄の配合量のみを異にし、他は同一条件で吹製した3種の双物鋼について、ガス含有量に及ぼす熱処理の影響およびガス抽出温度とガス抽出量との関係について検討し、従来の参考資料と比較考察した。実験結果を要約すれば次のとおりである。

(1) ガス含有量に及ぼす熱処理の影響

素材の水素含有量は加熱によって減少し、水焼入することにより増加するが、焼戻によりふたたび減少の傾向を示す。窒素も加熱によって若干減少するが、その後の熱処理では変化せず、酸素は熱処理によって変化しない。

なお原料鉄配合量を異にする鋼種間の差異は認められない。

(2) ガス抽出量に及ぼす抽出温度の影響

水素はA₁変態点以上ではほぼ抽出が完了するが、窒素、酸素は熔融点以上で抽出量が増加し、窒素は1,650°Cでほぼ抽出されるが、酸素はなお抽出が完全でない。

原料鉄の配合量を異にする鋼種間の差異については、水素は試料採取法そのほか最良な方法でなく結果は確言できないが、窒素は砂鉄系原料鉄を多く用いたものほど低値を示す。これは明らかに原料鉄による差異と思われる。また各鋼種の全酸素量は大差ないが抽出曲線を異にし、屑鉄系では低温で抽出される酸素量が多く、FeO, MnO系統の酸化物が多いものと考えられ、さらに高温において抽出される酸素すなわちAl₂O₃そのほかの系統の酸化物も多いものと推定される。

終りに臨み、本研究の遂行に終始ご指導を仰いだ冶金研究所長小柴博士のご厚意に対し深甚の謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 石垣：日立評論 21, No. 5, 6, 7 (1938)
- (2) 菊田, 木村：安来工場研究報告 第648号 (昭27-3)
- (3) 菊田, 木村：安来工場研究報告 第664号 (昭27-5)
- (4) 菊田, 木村：安来工場研究報告 第668号 (昭27-6)
- (5) 木村：分析化学 6, 233 (1957)
- (6) 小柴, 菊田, 守谷：日立評論 別冊 No. 11 (1955), No. 24 (1958), No. 33 (1959)
- (7) 高堂, 中村, 木村：安来工場研究報告 第556号 (昭26-3)
- (8) 岩瀬：鉄鋼学概論の進歩 (1941)
- (9) 熱田：鉄と鋼 27, No. 7 (1941)
- (10) 荻原, 吉井, 吉田：金属学会講演概要集 (1952, 11)
- (11) 不破：鉄鋼のガス分析 日本金属学会 (1949)
- (12) 矢島：鉄と鋼 30, 34 (1944)
- (13) 大中, 斎藤：鉄と鋼 36, 115 (1950)
- (14) 沢：鉄と鋼 38, 943 (1952)
- (15) 北川, 米田：日立中研研究報告 第1106号 (昭29)
- (16) 菊田, 木村：日立評論 38, 1535 (1956)