

刃物鋼の諸性質に及ぼすPの影響(第2報)

Effect of P Content on the Properties of Cutlery Steel (The 2nd Report)

小 柴 定 雄* 菊 田 光 男**
Sadao Koshiba Mitsuo Kikuta

内 容 梗 概

刃物鋼の機械的性質、鍛接性および耐酸耐食性に及ぼす微量Pの影響を調べた結果、抗張力、降伏点はP量にほぼ比例して増加し、逆に伸び、絞りもP量の多いほど減ずるがこれは大部分Pの基地への固溶による硬度増加のためと考えられる。また焼戻試料の衝撃値はP 0.04%以上で冷間脆性が現われ、熱間における衝撃値もP量の多いほど低下し、700°Cで赤熱脆性を示した。鍛接性はPにより低下する傾向がある。

耐硫酸、耐塩酸性はP量の多いほど減少し、特に硫酸の場合および焼鈍状態でこの傾向が著しい。耐硝酸性、耐食塩水性にはそれほどPの影響はあらわれなかった。

1. 緒 言

筆者らは前報⁽¹⁾において刃物鋼の熱处理的諸性質に及ぼす微量Pの影響について述べた。元来Pは結晶粒を粗大化せしめ、冷間脆性のため衝撃値を減ずる一方、硬度、抗張力を大にし、熔接性、切削性を良好にし、またCuと共存するときは大気中の耐食性を大にするとされているが、これらはいずれも鉄あるいは低炭素鋼、構造用鋼についての結果で、刃物鋼のような高炭素鋼の鋼質に及ぼす微量Pの影響についての研究はほとんどない。

本報においては特に問題の多い機械的性質および耐酸耐食性に及ぼすPの影響について述べる。

2. 試料および実験方法

試料の履歴については前報⁽¹⁾で述べたからここではその組成のみを第1表に示す。引張試験、衝撃試験、鍛接性試験および耐酸耐食性試験などいずれもSの研究⁽²⁾⁽³⁾における場合とまったく同様であるから省略する。

3. 実 験 結 果

3.1 常温引張試験

試料は平行部7mmφに成形後800°Cに30分加熱後20°Cの水焼入を行い、各温度に1時間焼戻後空冷したものを仕上げ研磨して試験を実施した。第1図は焼戻温度と抗張力および降伏点との関係を示す。図中低温焼戻の場合の降伏点および抗張力の一部が記入されていないのは、降伏点が不明であったもの、あるいは標点外切断のため正確な抗張力が測定できなかったためである。

同図より各試料ともに焼戻温度が上昇するにつれて、650°Cまではほとんど直線的に抗張力および降伏点を急速に減ずることがわかる。

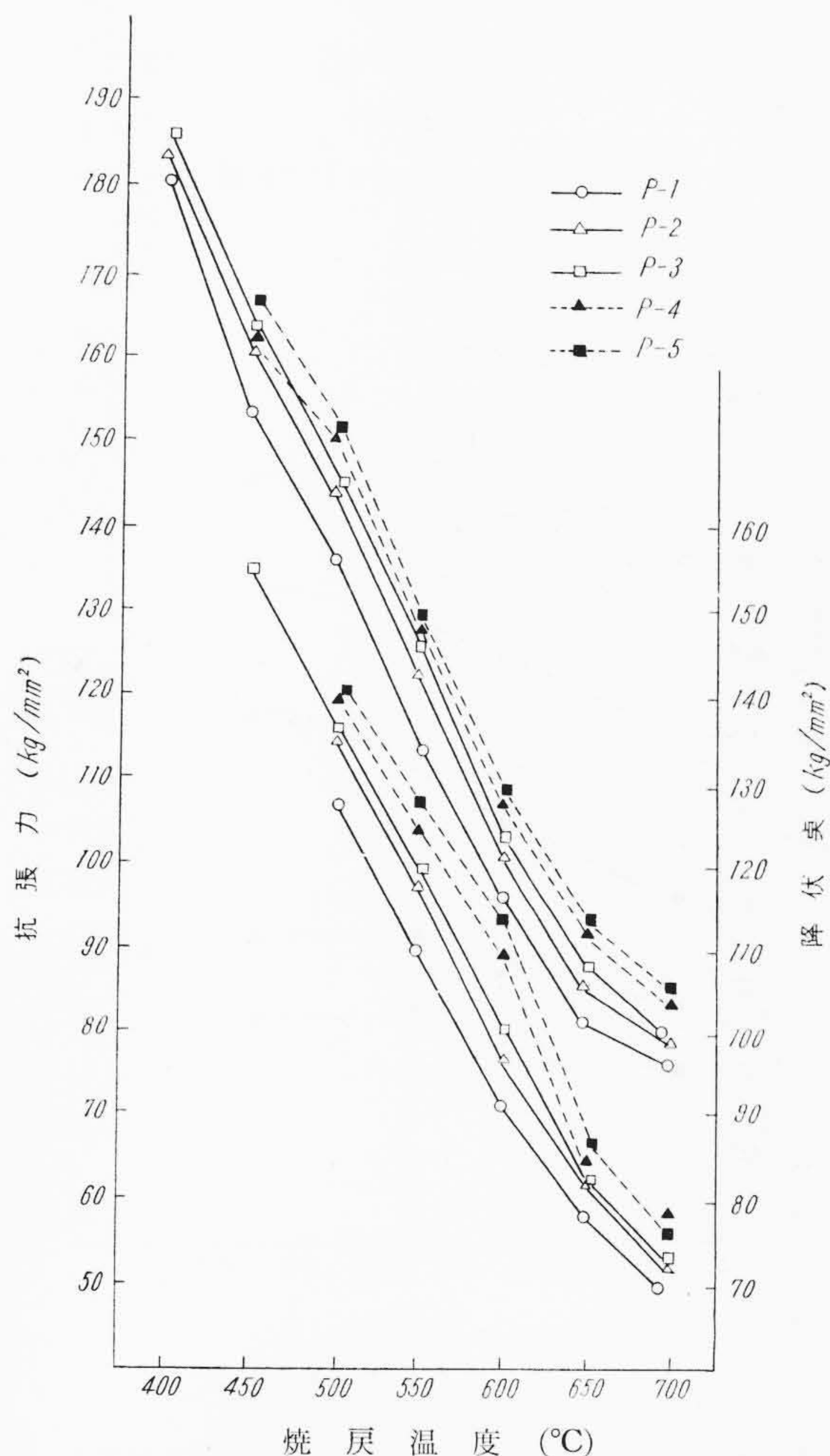
第2図はこの場合の抗張力に及ぼすPの影響を示し、同じく第3図は降伏点との関係を示したものである。この場合の焼戻硬度は前報⁽¹⁾のようにPの多いほどやや高く上述の結果とその傾向を一にする。なお500°Cまでの焼戻では硬度差は僅少であるがP量約0.06%までは抗張力および降伏点の増大がやや著しい。

なお図にはのせなかったが750°C焼鈍の場合の抗張力はP-1, 68.9; P-5, 80.6 kg/mm², 降伏点はそれぞれ41.7; 53.0 kg/mm²でいずれもP量との関係は700°C焼戻の場合と同傾向を示した。

第4図に伸びおよび絞りとの関係を示し、第5図は同じく伸び、絞りに及ぼすPの影響を示したもので、明らかに抗張力

第1表 試 料 の 化 学 成 分

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



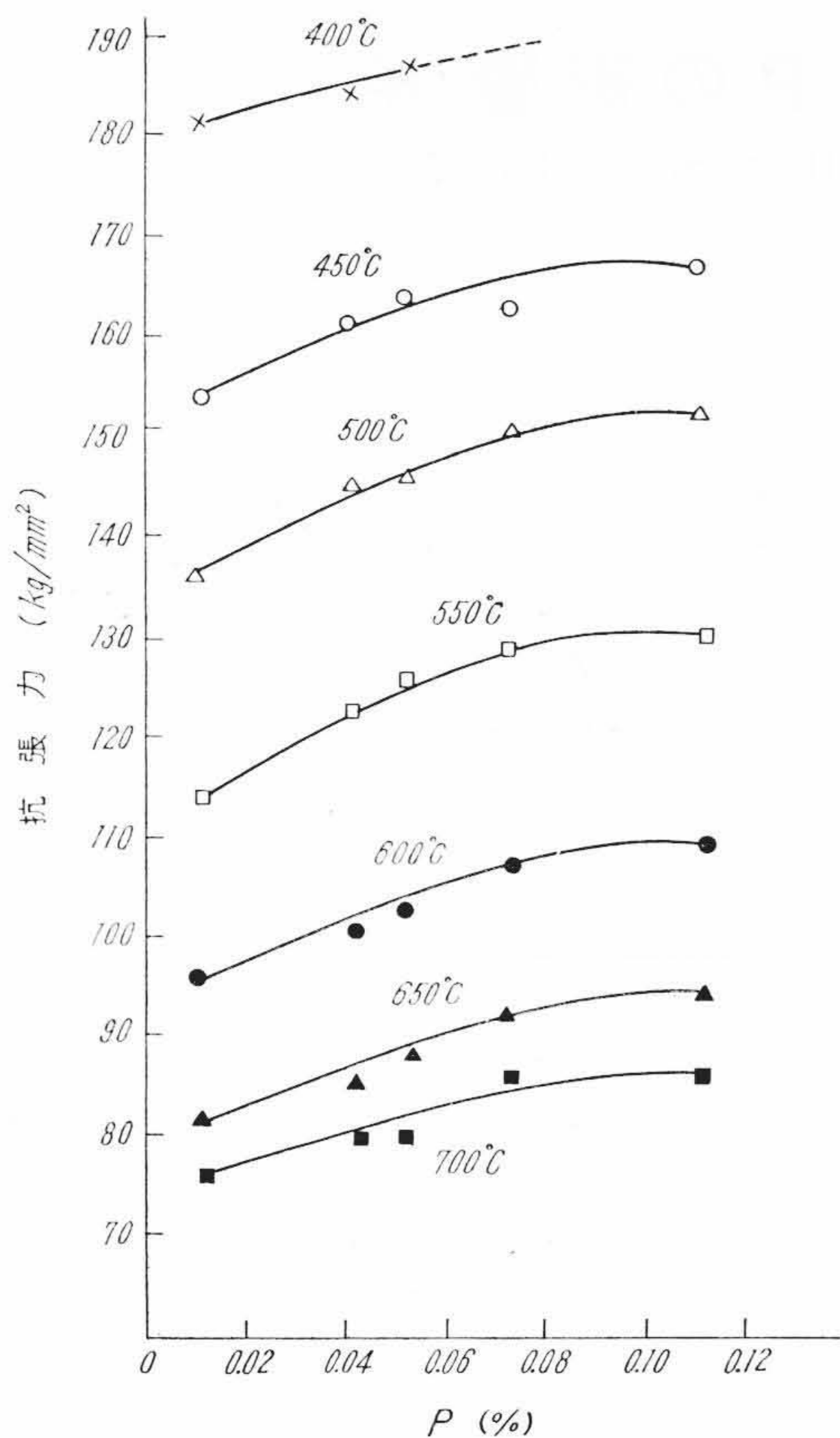
第1図 焼戻温度と抗張力および降伏点との関係

および降伏点と逆傾向を示す。

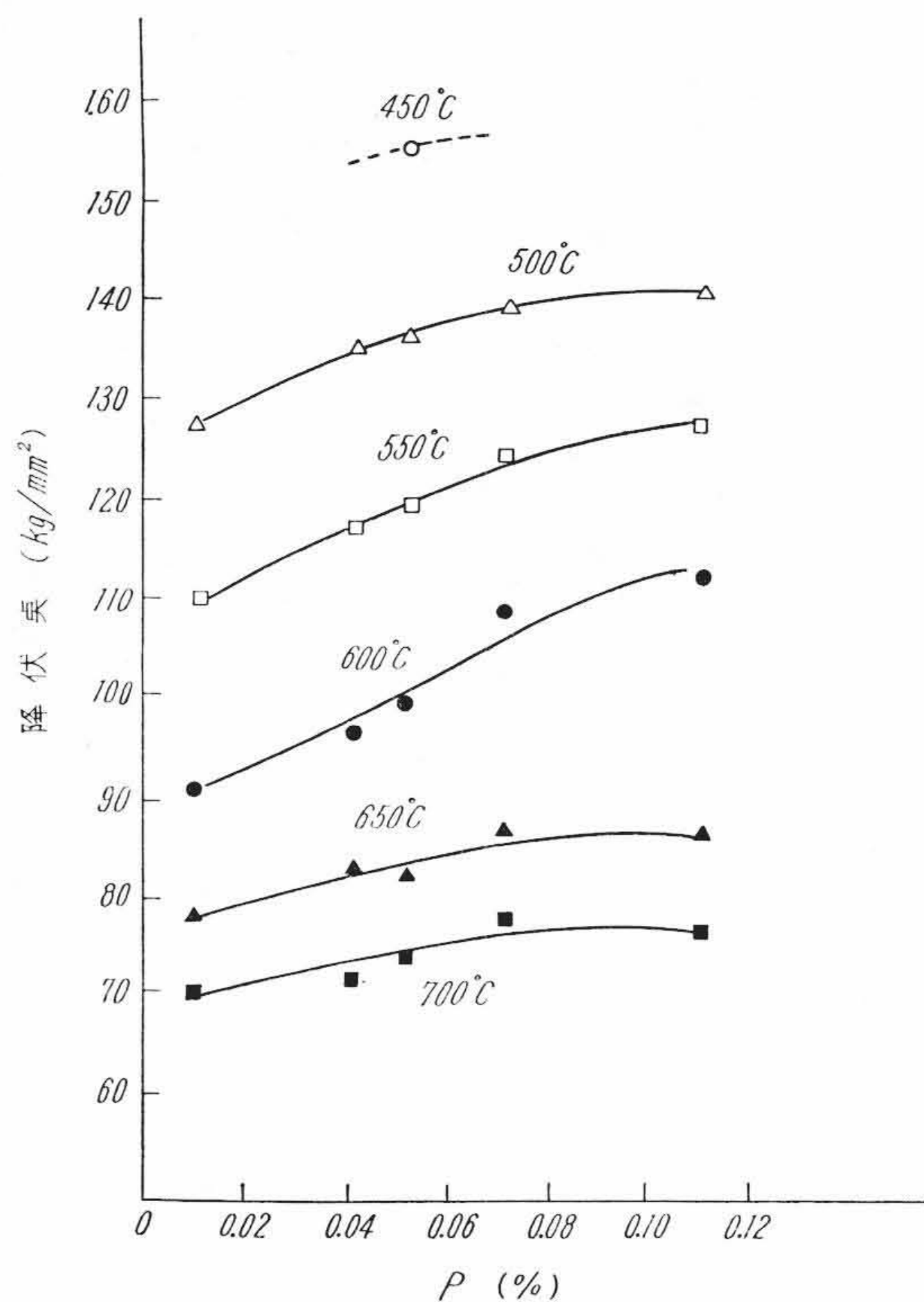
嘉村氏⁽⁴⁾の低炭素鋼におけるPの影響はPが0.60%までは抗張力を増大し、これ以上Pを増加すると低下し、降伏点も同傾向を示す。また伸びは低P側で急激に、P 0.5%付近でやや緩慢に低下し、絞りは逆に0.5%付近で急低下し、硬度は1.0%まで漸増するとしてい

* 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



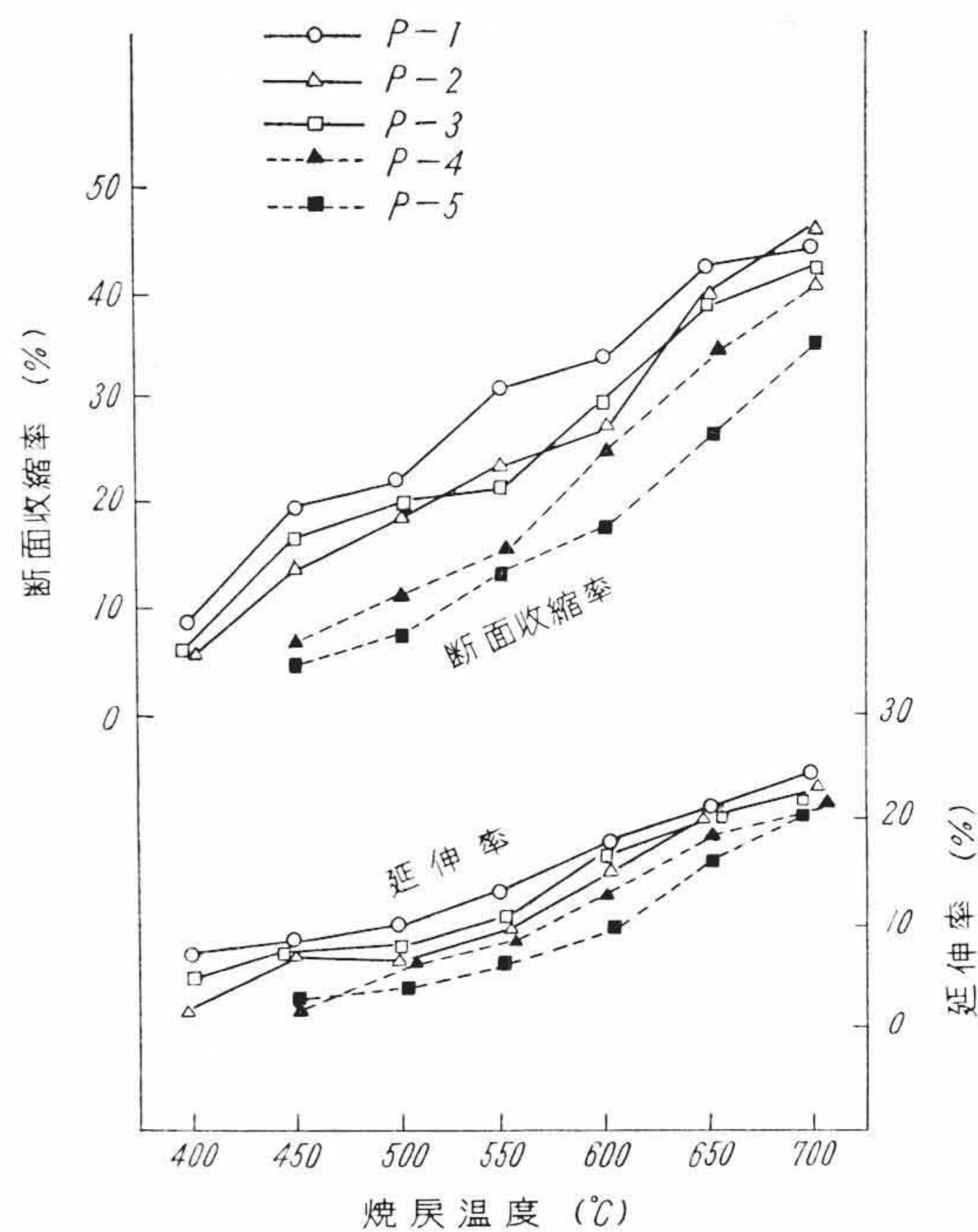
第2図 抗張力に及ぼすPの影響



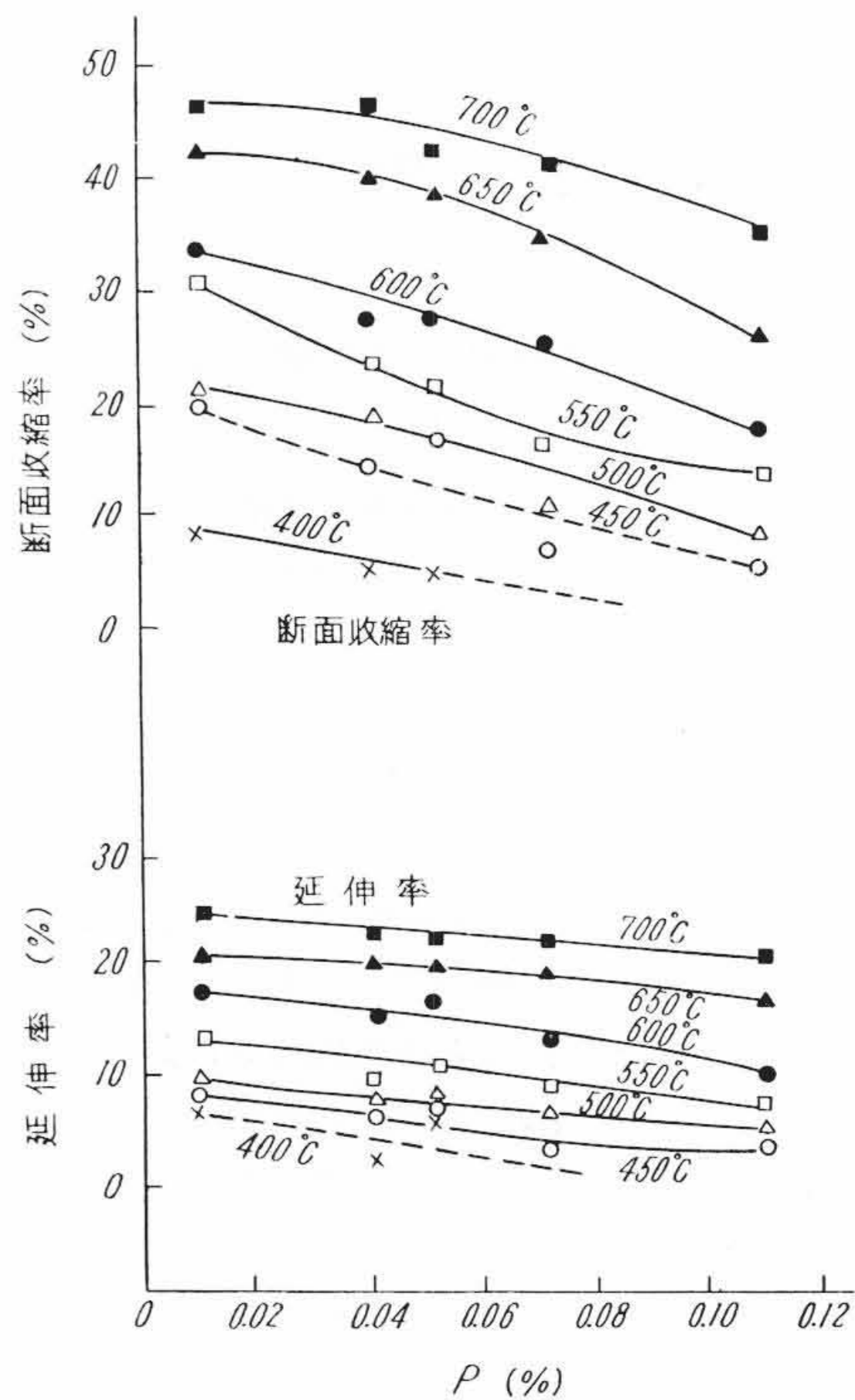
第3図 降伏点に及ぼすPの影響

る。一方、足立氏⁽⁵⁾は一般圧延材におけるPの影響を研究し、P0~0.08%内ではCとともに漸次抗張力、降伏点を増加し、伸びを減じ、その増加の状況はC量に対し一定の比で大きくなるとし、半硬鋼程度のものではPが0.06%の場合、それ以下のPを含有する材料より抗張力が同一でも降伏点、伸びおよび衝撃値を増加するとし、Pの材質に対する改善性を報告している。

本実験結果もこれらの報告とその傾向を一にするが、低炭素鋼に



第4図 焼戻温度と断面収縮率および延伸率との関係



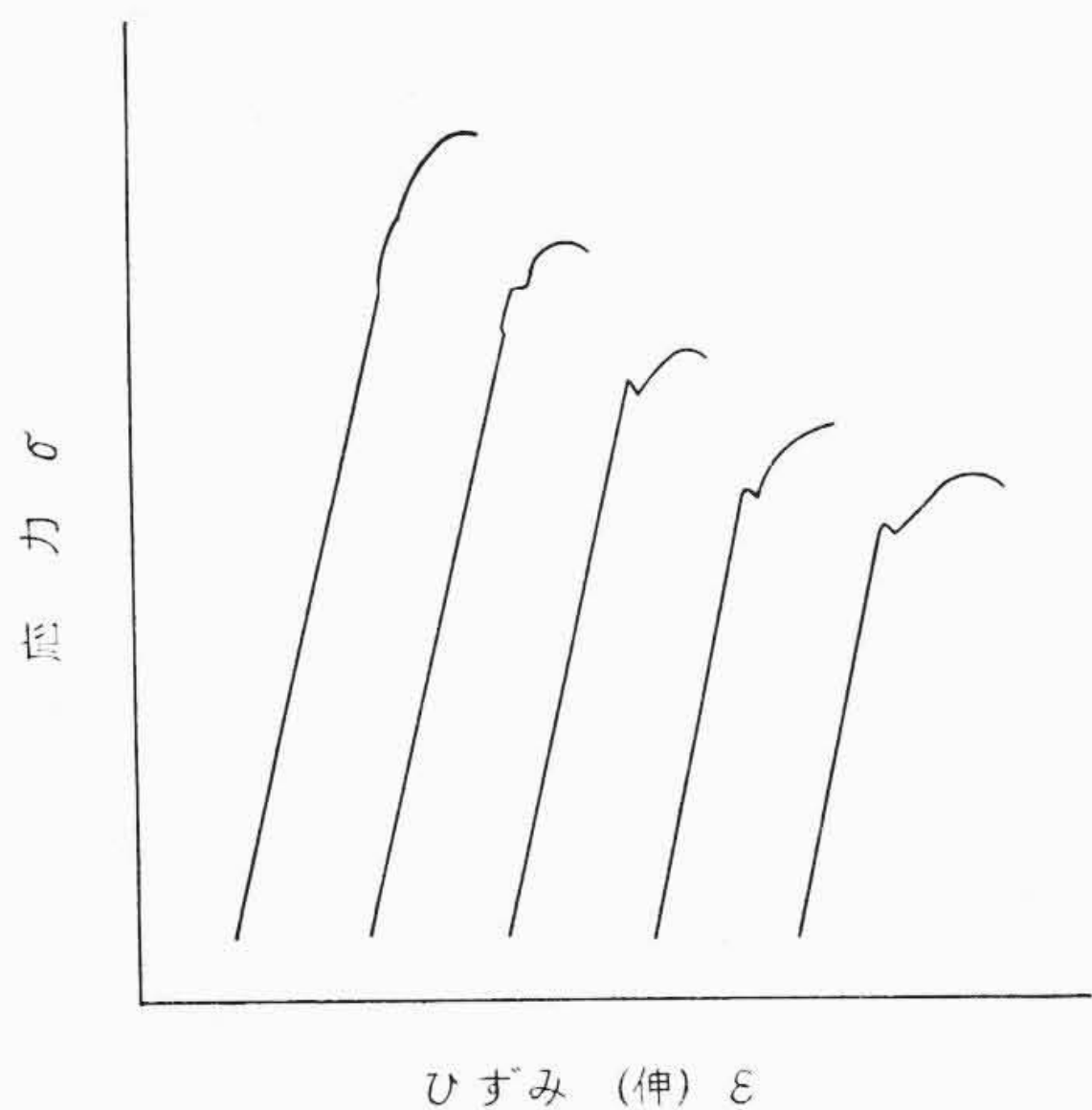
第5図 断面収縮率および延伸率に及ぼすPの影響

おけるようなPによる優位性は特に認められない。ただ第5図において、特に伸びが硬度の影響のみを受け、Pの含有による影響はほとんど現われないものと考えられる。

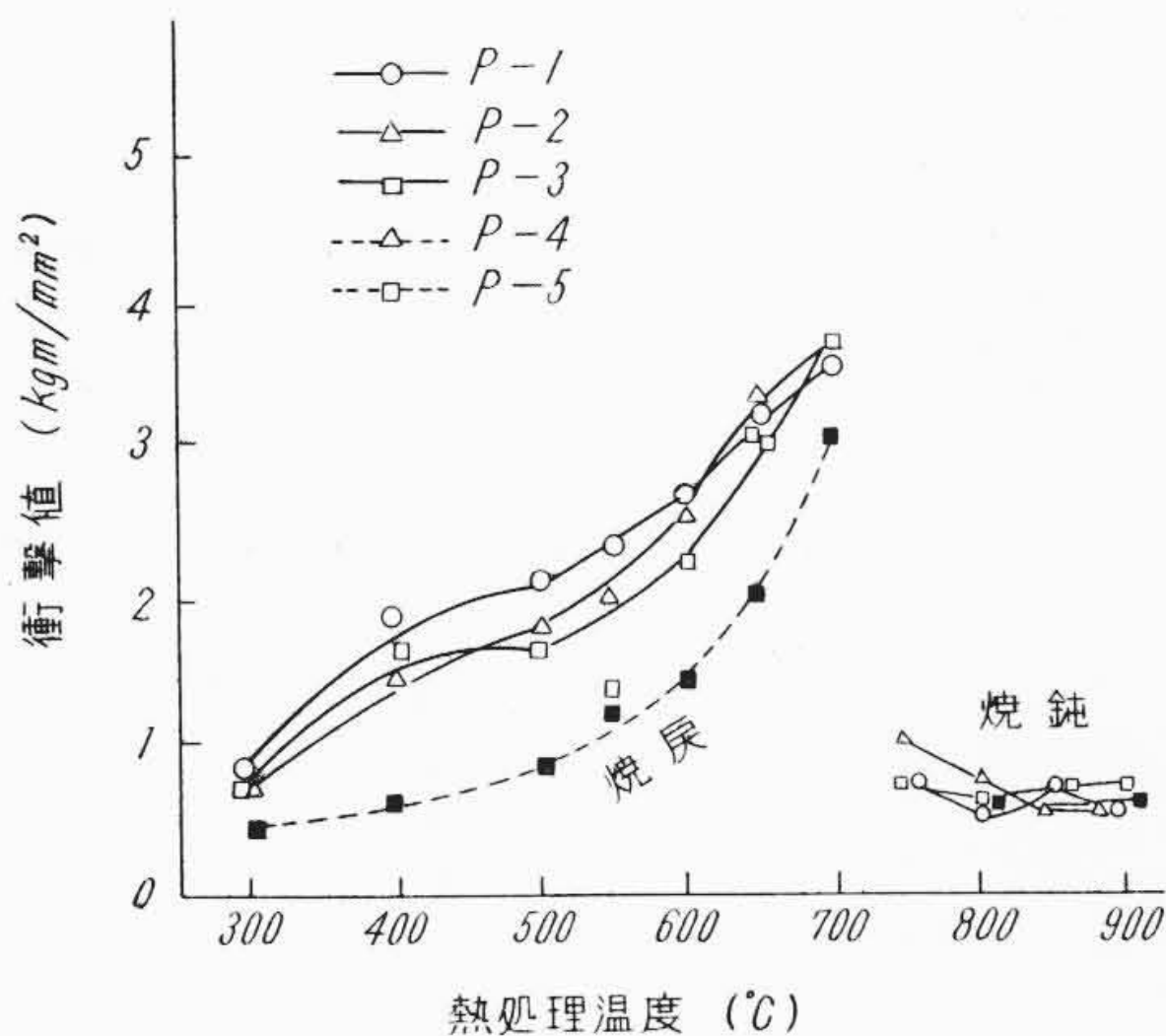
第6図は応力-ひずみ曲線の一例をP含有量の最も多いP-5について示したものである。

3.2 常温衝撃試験

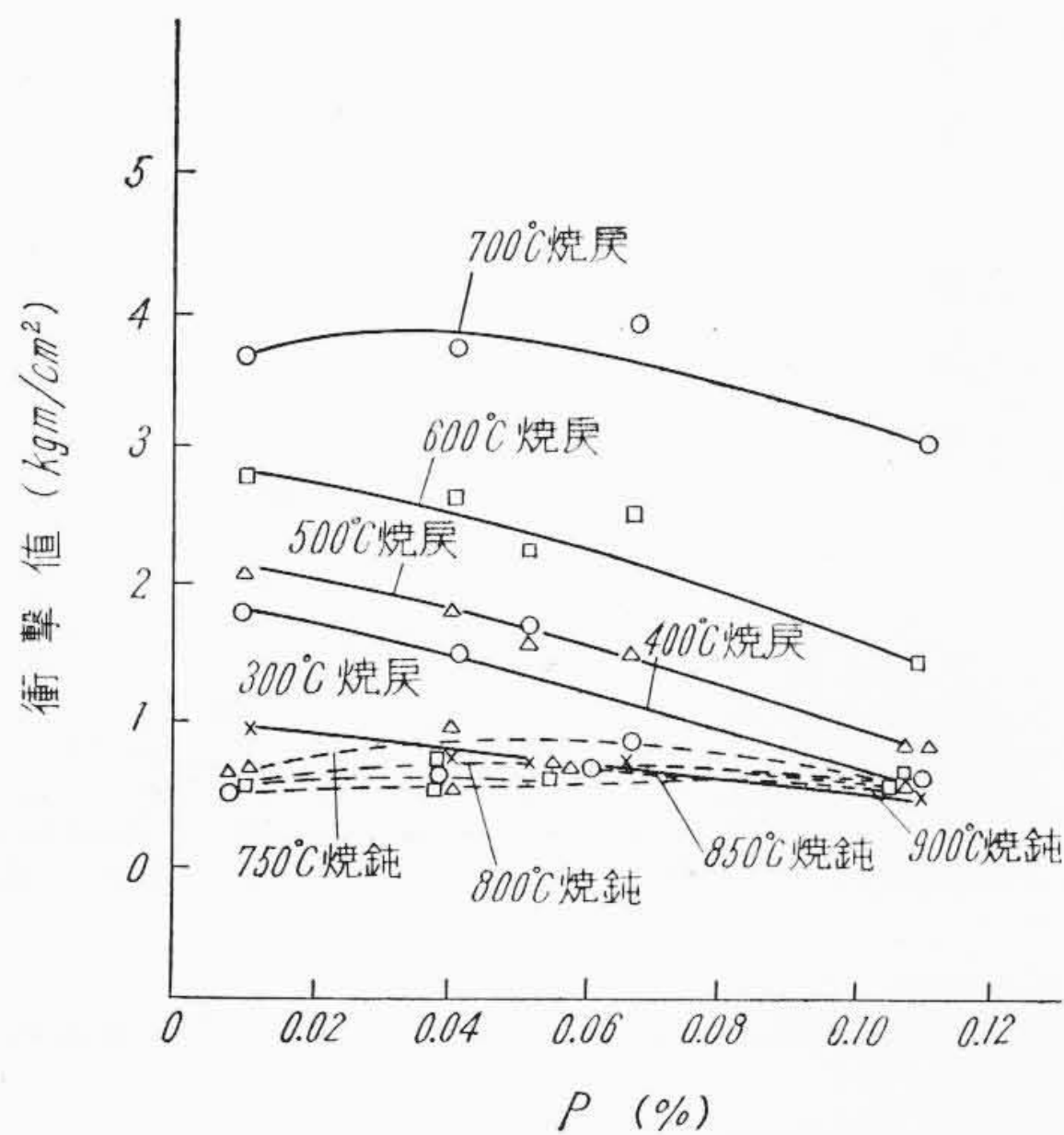
第7図は700°Cに1時間焼鈍後、800°Cより水焼入し、各温度に焼戻したものおよび焼鈍処理を行った場合のシャルピ衝撃値と熱処理温度との関係を示す。各点はいずれも2個の平均値である。これより焼戻試料の衝撃値は焼戻温度の高いほどふえるが、その増加率はP含有量によりまた焼戻温度により異なることがわかる。すな



第6図 ひずみ-応力線図の一例 (P-5)



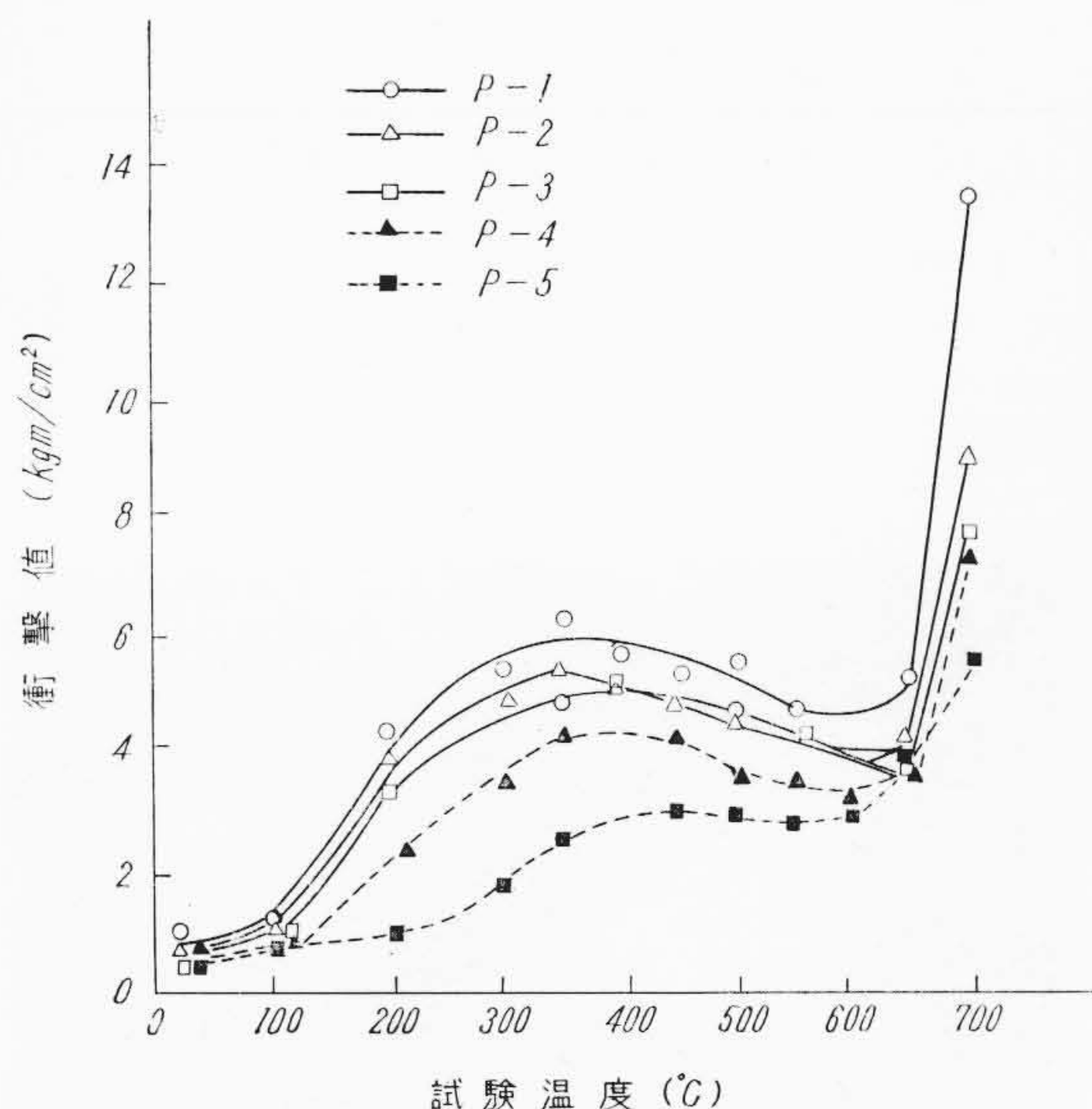
第7図 熱処理温度と衝撃値との関係



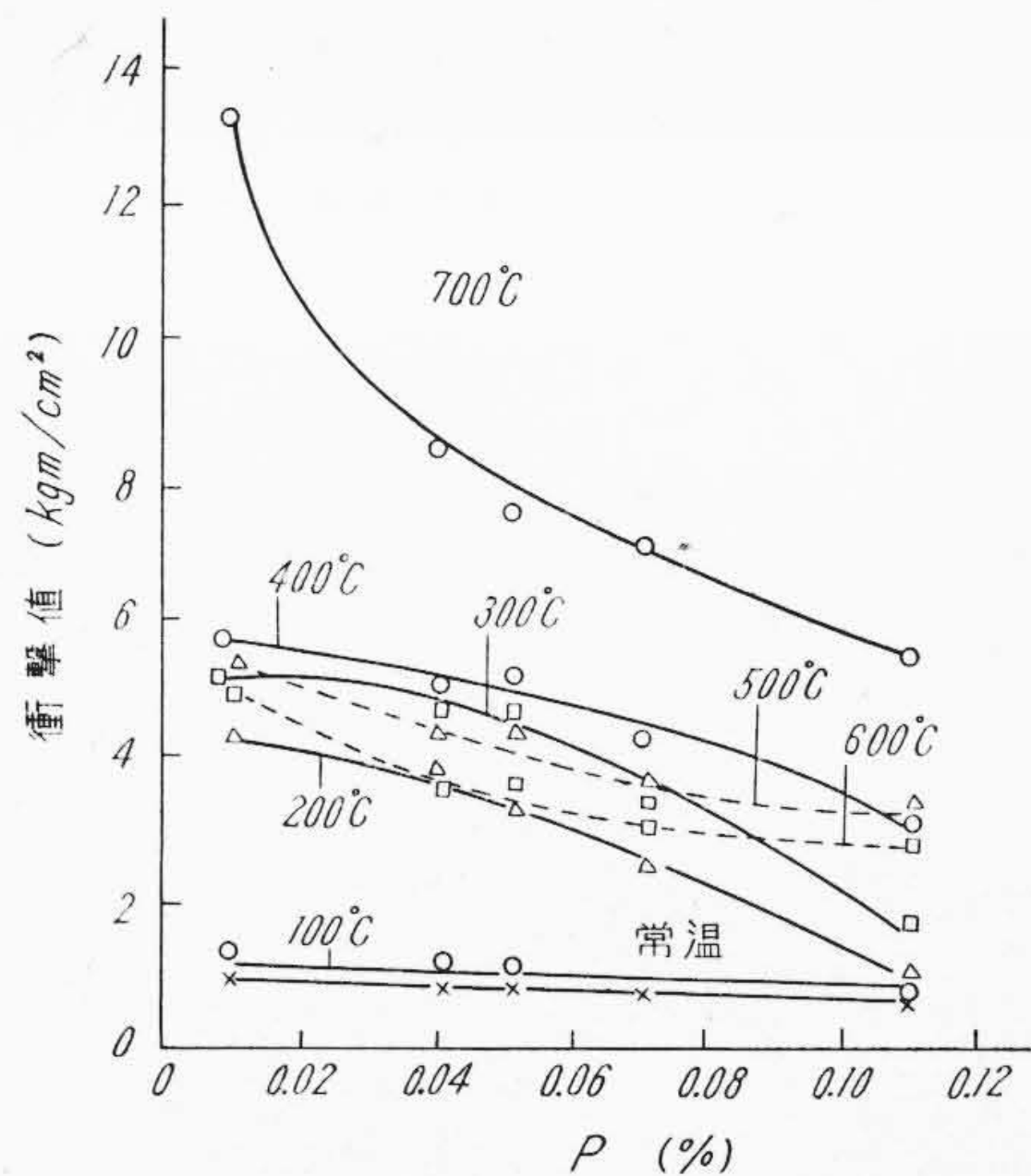
第8図 衝撃値に及ぼすPの影響

わちPの少ない試料ほど衝撃値は高く、また500°C付近で曲線がややゆるやかとなる。Pの多い試料P-5は300°C焼戻ですでに衝撃値が最も低く、焼戻温度が上昇するにつれ急速に衝撃値を増大するが700°Cでもやはり最も低い。以上の焼戻試料に比し焼鈍試料では各試料いずれも衝撃値低く、かつ温度の影響はあまりない。

第8図はこれらの衝撃値に対するP量の関係を示したもので、焼鈍試料はいずれも組織が脆弱なためか硬度差によるPの衝撃値に対する影響も現われず、各試料ほとんど同様である。これに対し焼戻試料はPの多いほど衝撃値を低下するが、低温焼戻と高温焼戻ではややその傾向を異にする。焼戻温度約500°C以上では、焼戻硬度がP量が多いほど増加し、P約0.06%まではやや著しくふえるが、それ



第9図 熱間衝撃値と温度との関係



第10図 熱間衝撃値に及ぼすPの影響

以上ではPによる硬度増加の割合はややゆるやかとなり、抗張力とほぼ同様の傾向を示す。しかるに第8図の600°C以上の焼戻衝撃値はP 0.04%まではあまり衝撃値を減ぜずこれ以上Pが増加すると明らかに低下する。P以外の成分で衝撃値に影響を及ぼす元素はC, MnおよびSiであるが第1表よりみて、その影響は誤差内にはいるものと考えられる。すなわち本実験結果からPは0.04%までは衝撃値を低下させないが、これ以上にP量がふえると明らかに衝撃値を低下させるものといえる。この結果は前述の足立氏⁽⁵⁾の結果とほぼ一致する。

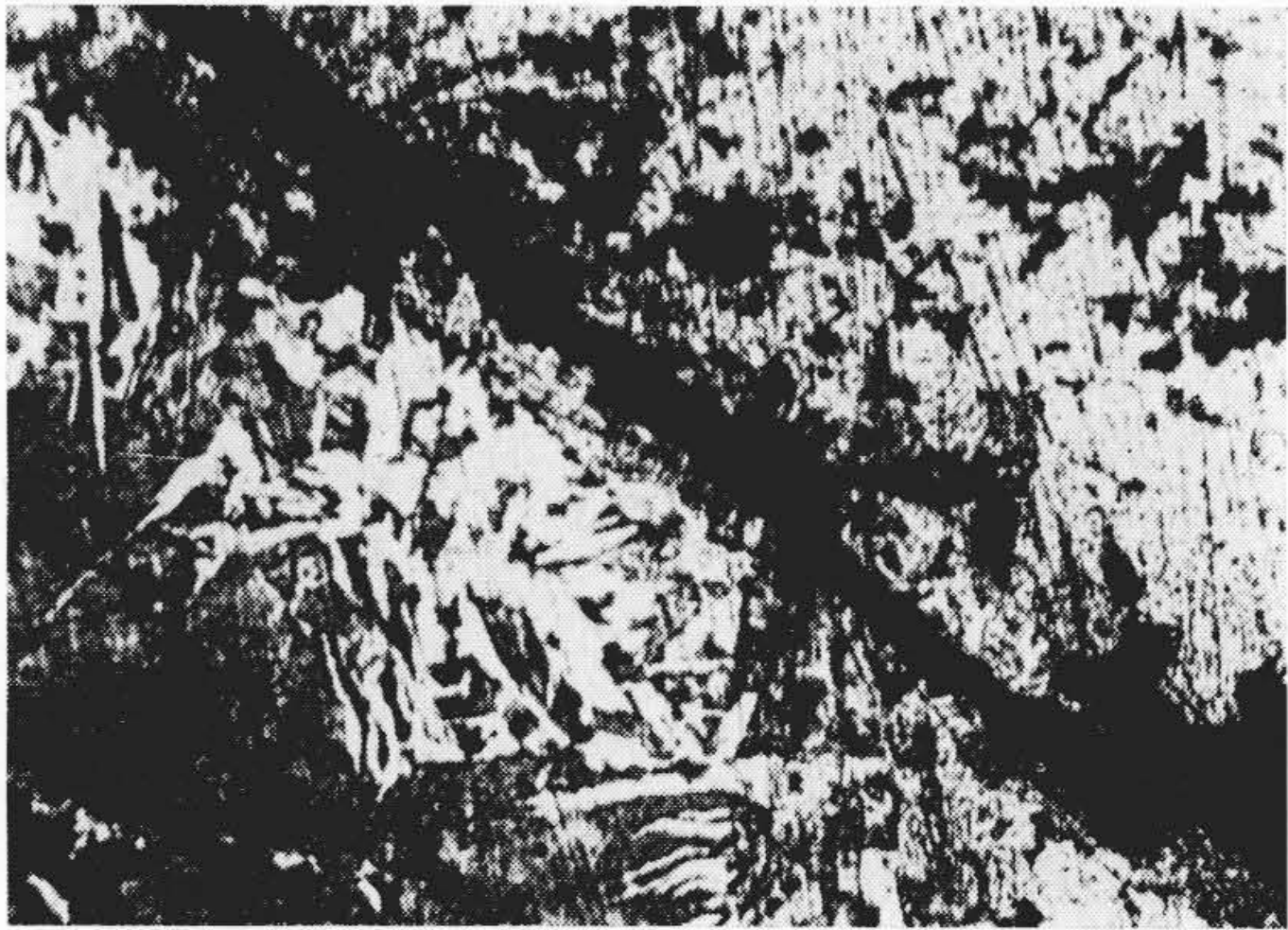
3.3 熱間衝撃試験

第9図は各試料を素材のまま各温度に30分保持後、その温度で衝撃試験を行った場合の試験温度と熱間衝撃値との関係を示す。各試料ともに350~400°Cに極大値を、650°C付近に靑熱脆性を示し、P量多い試料を除けば、650°C以上で軟化し、衝撃値を急増する。またP含有量の多いほどこの極大値を示す温度が高温側へずれ、かつ一般的に衝撃値を低下することが認められる。この関係は第10図の熱間衝撃値とPとの関係図により明らかであろう。すなわち同図において常温の圧延素材の衝撃値もPの多いほどやや低下を示しているが200°C以上ではこの傾向が著しく、700°Cの赤熱状態においてもPの多い試料は軟化を示さず、P含有量のふえるにしたがって急激に脆性を現わしている。

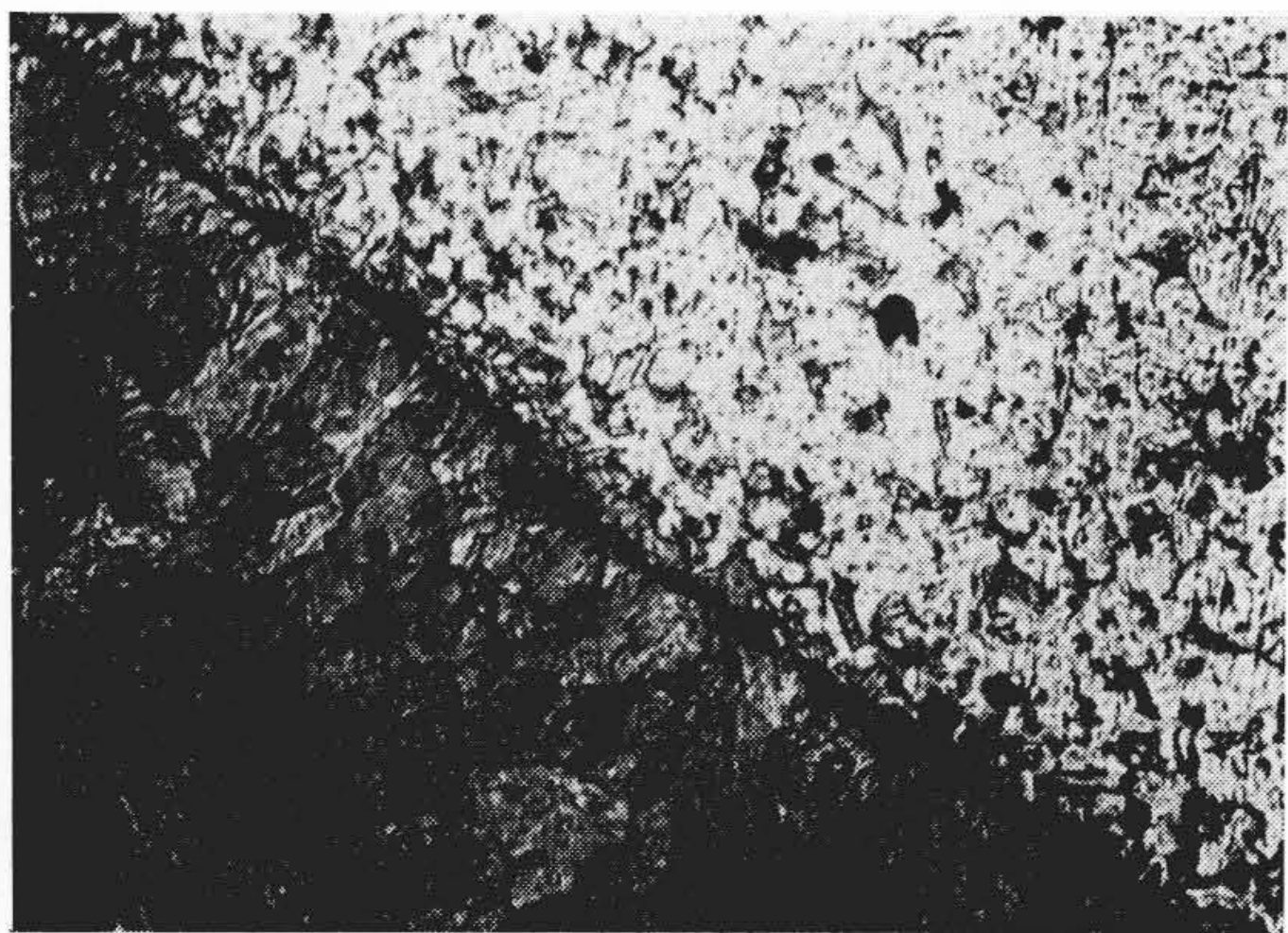
本試料は前報⁽¹⁾にも述べたようにインゴットを鍛伸するさいの950~1,000°Cの高温打撃には一応耐えたのであるが、この実験結果

第2表

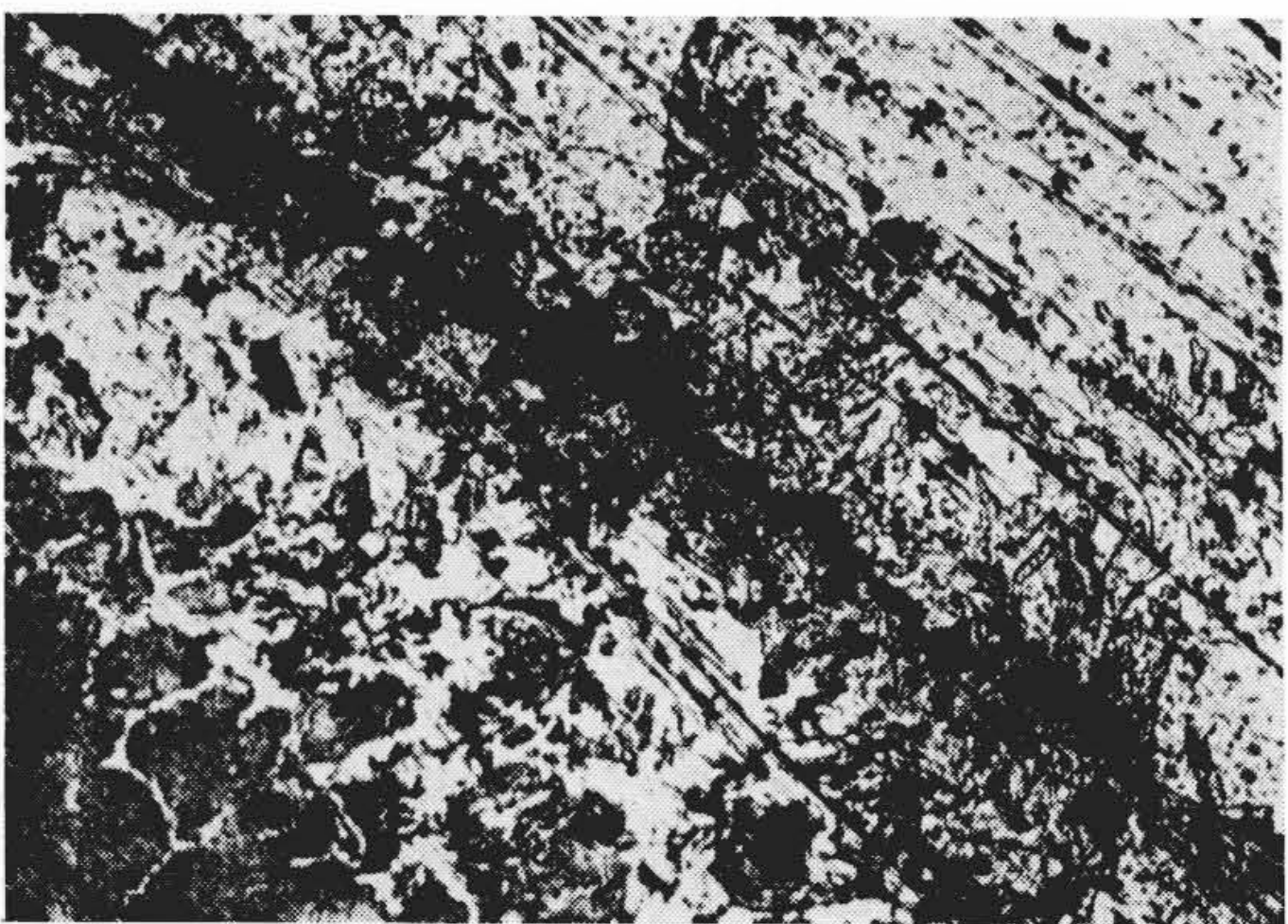
わかし温度	試料	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
1,100°C		9	7	8	7	6
1,150°C (フラックスなし)		6	5	4	—	5
平均		7.5	6	6	7	5.5



第11図 P-3 1,100°C 鍛接 (×200)



第12図 P-4 1,150°C 鍛接 (×200)

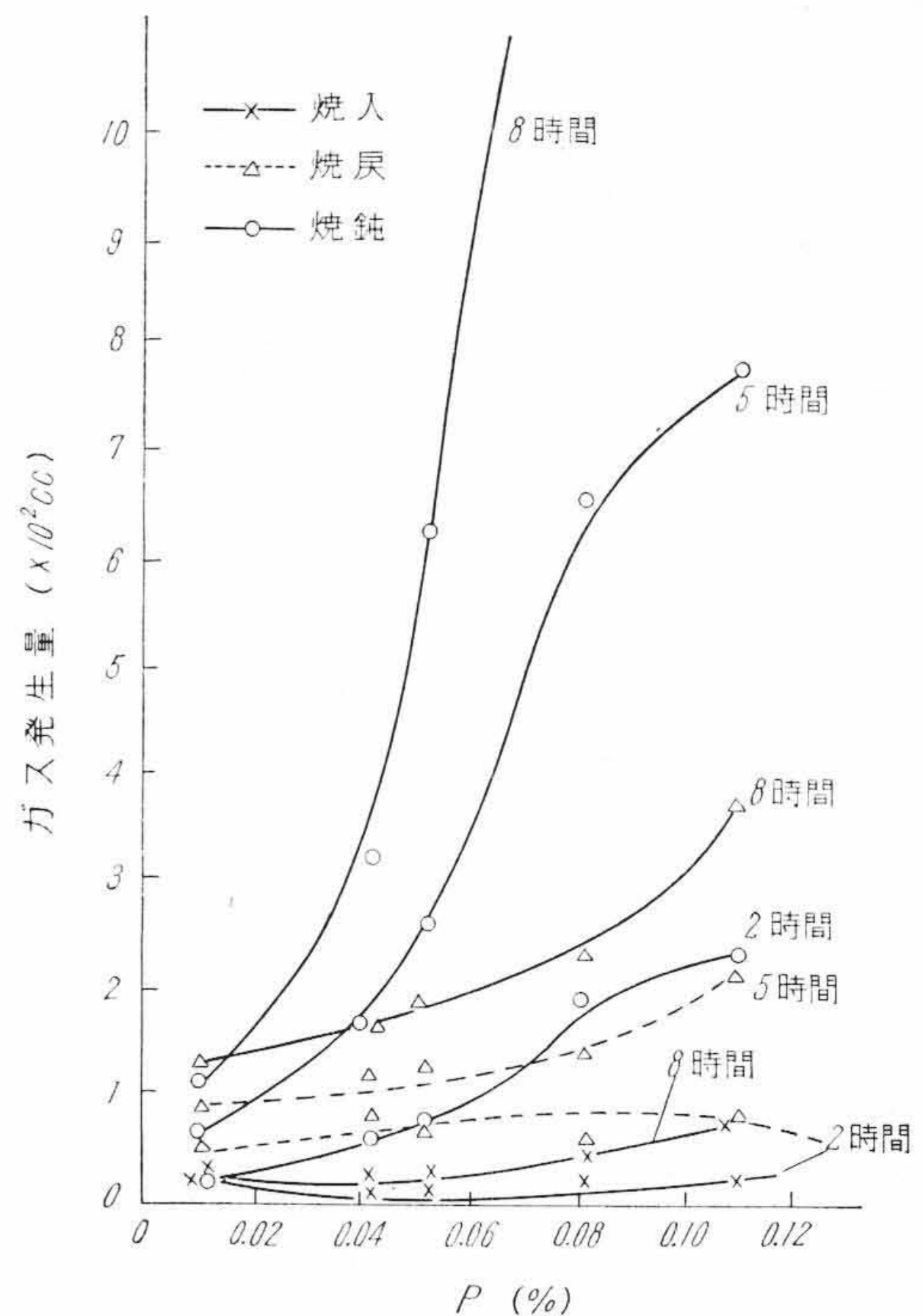


第13図 P-5 1,100°C 鍛接 (×200)

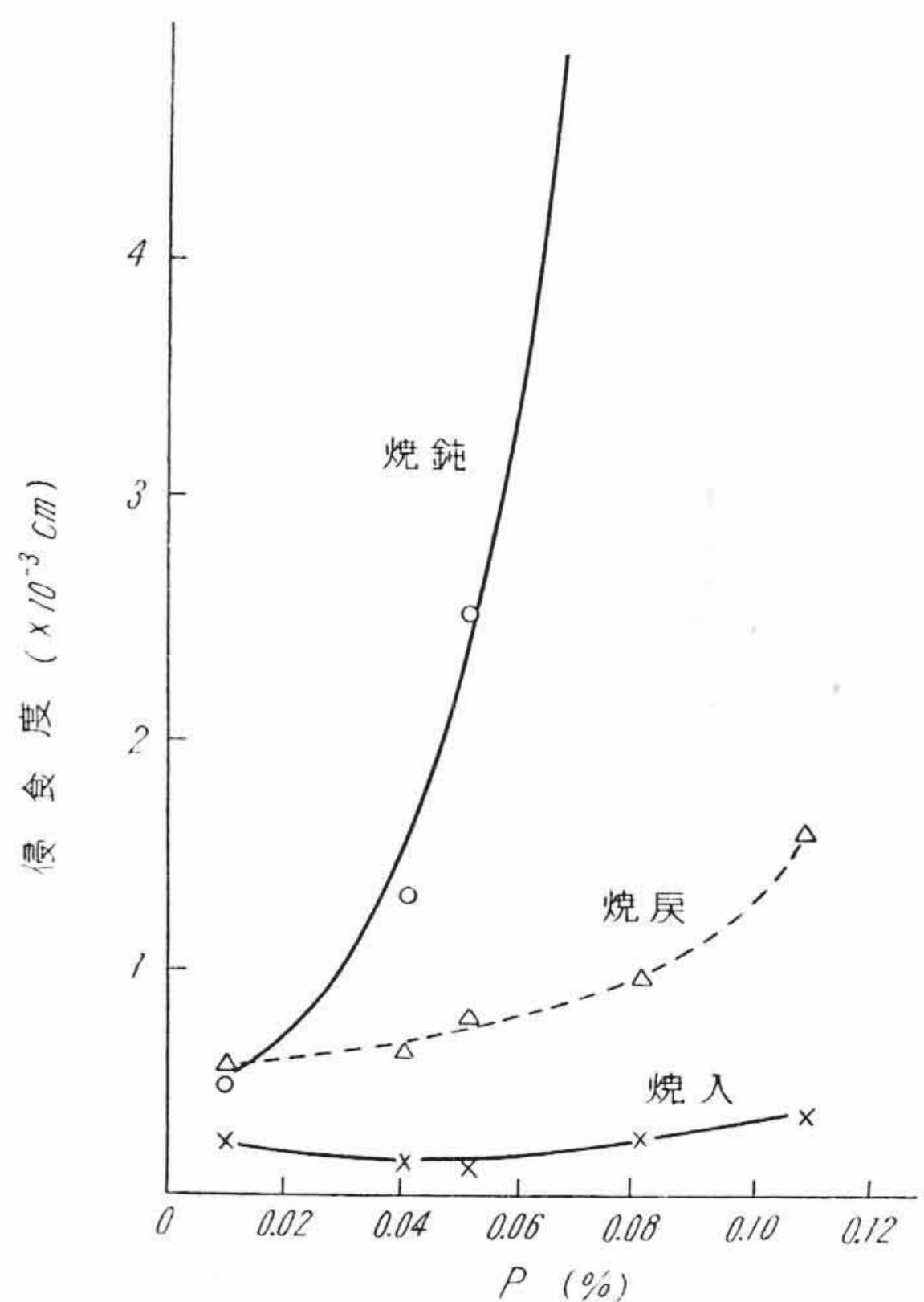
はPが0.04%でも双物鋼においては高温脆性を示す傾向があり、やはり微量Pの固溶による常温脆性ととも、双物鋼としては好ましくない不純元素といえる。

3.4 鍛接性試験

第2表は鍛接試験後、顕微鏡により鍛接面の判定を行った結果を示す。本方法は定性的なものであるが、従来いわれているようにPは熔接性、鍛接性を増加するとの見解と異なっている。すなわち本実験結果はPはむしろ鍛接性を低下させる傾向にある。第11～13図は鍛接断面の一例を示したものである。



第14図 5% HCl (12°C) の場合



第15図 5% HCl (12°C) の場合と8時間浸漬後の侵食度

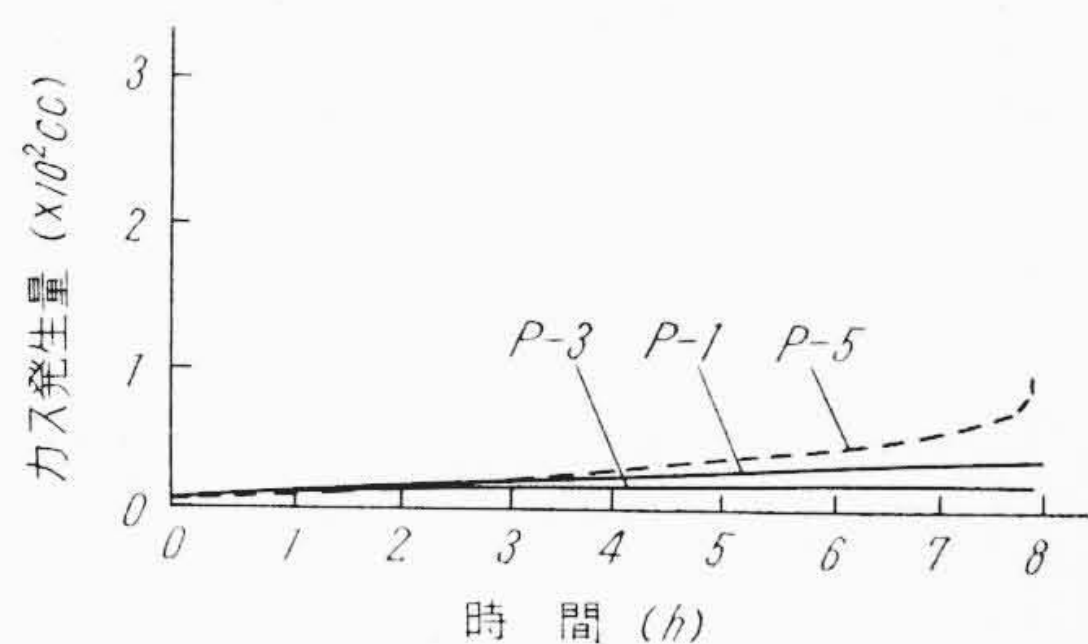
3.5 耐酸耐食性試験

腐食試験試料は14mmφの圧延素材より10φ×20mmに旋盤加工し、800°C水焼入、200°C焼戻および750°C焼鈍の3種の熱処理を行ったのち、エメリーペーパーで仕上げ研磨を施したものを実験に供した。

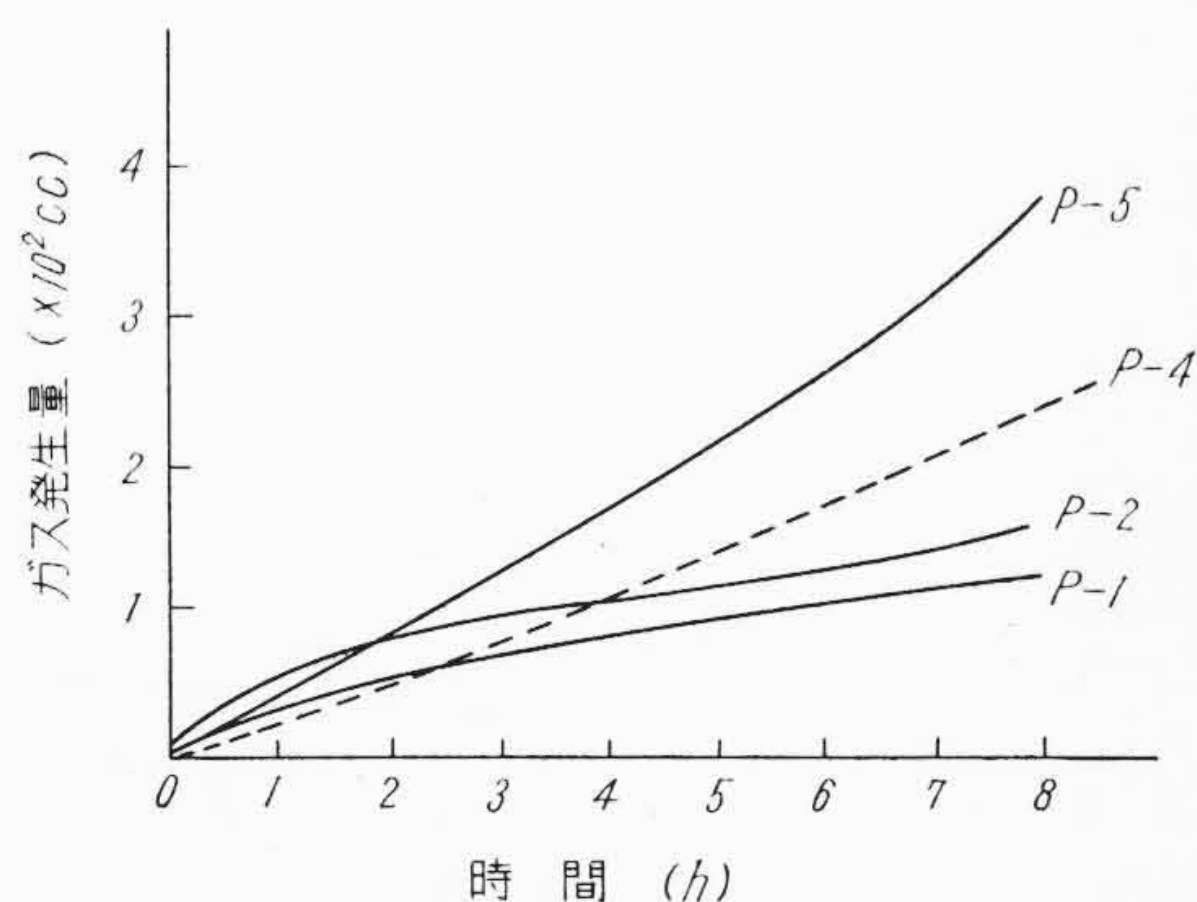
3.5.1 塩酸水腐食試験

第14図は5% HClに対する耐塩酸性をガス発生量により比較したものである。すなわち5% HClに対してはP量多いほどその耐食性を減ずるが、その程度は熱処理法によりはなはだしく異なり、焼入試料は溶解減量が最も少なく、焼戻試料はこれに次ぎ、焼鈍の場合はPが微量含有しても極端にその耐食性を減ずる。第15図は8時間浸漬後の重量減よりその侵食度を算出した場合で、その傾向は第14図の8時間の場合とよく一致する。

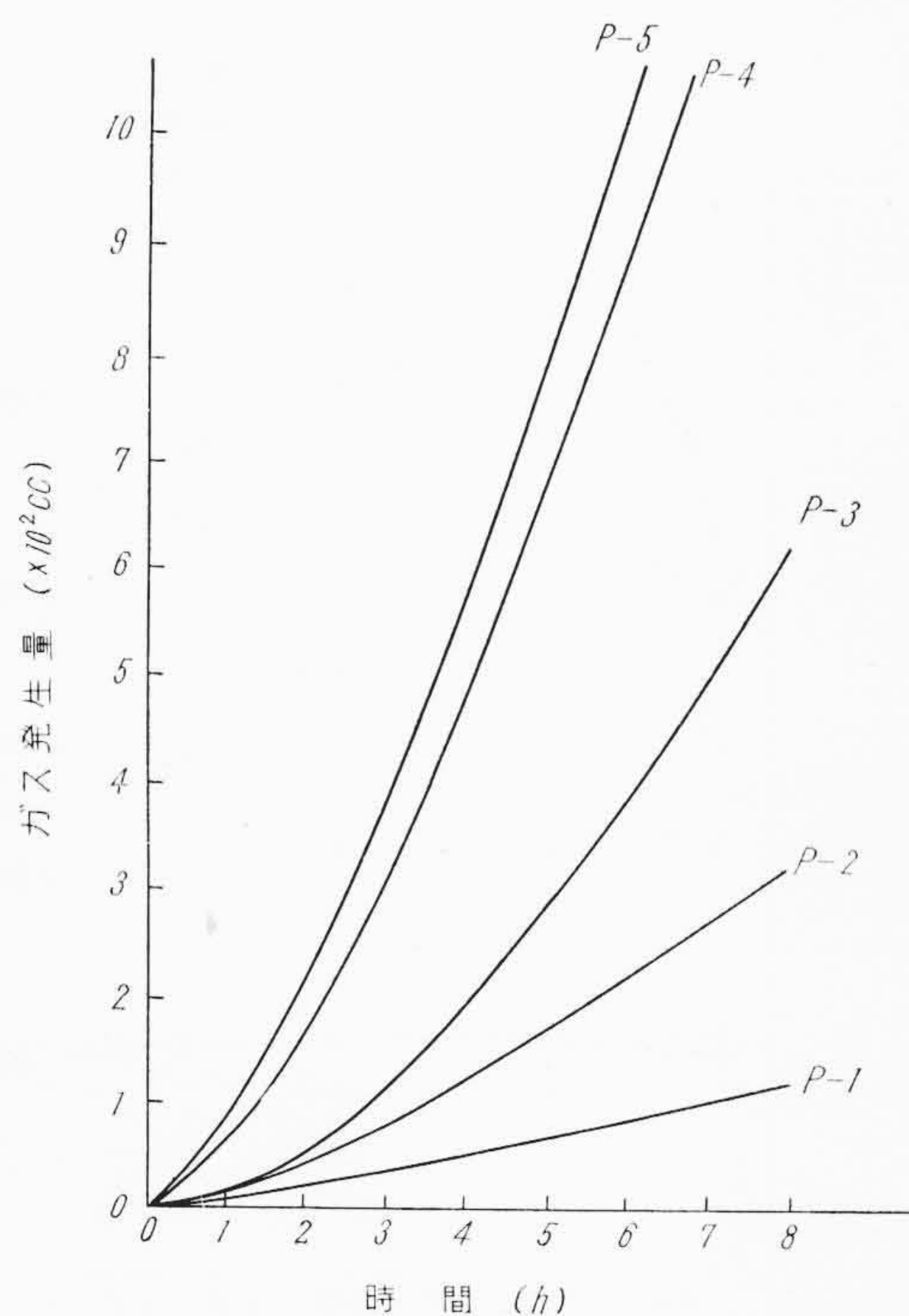
第16～18図は焼入、焼戻および焼鈍試料の腐食過程を浸漬時



第16図 5% HClにおける焼入試料のガス発生速度



第17図 5% HClにおける焼入試料のガス発生速度

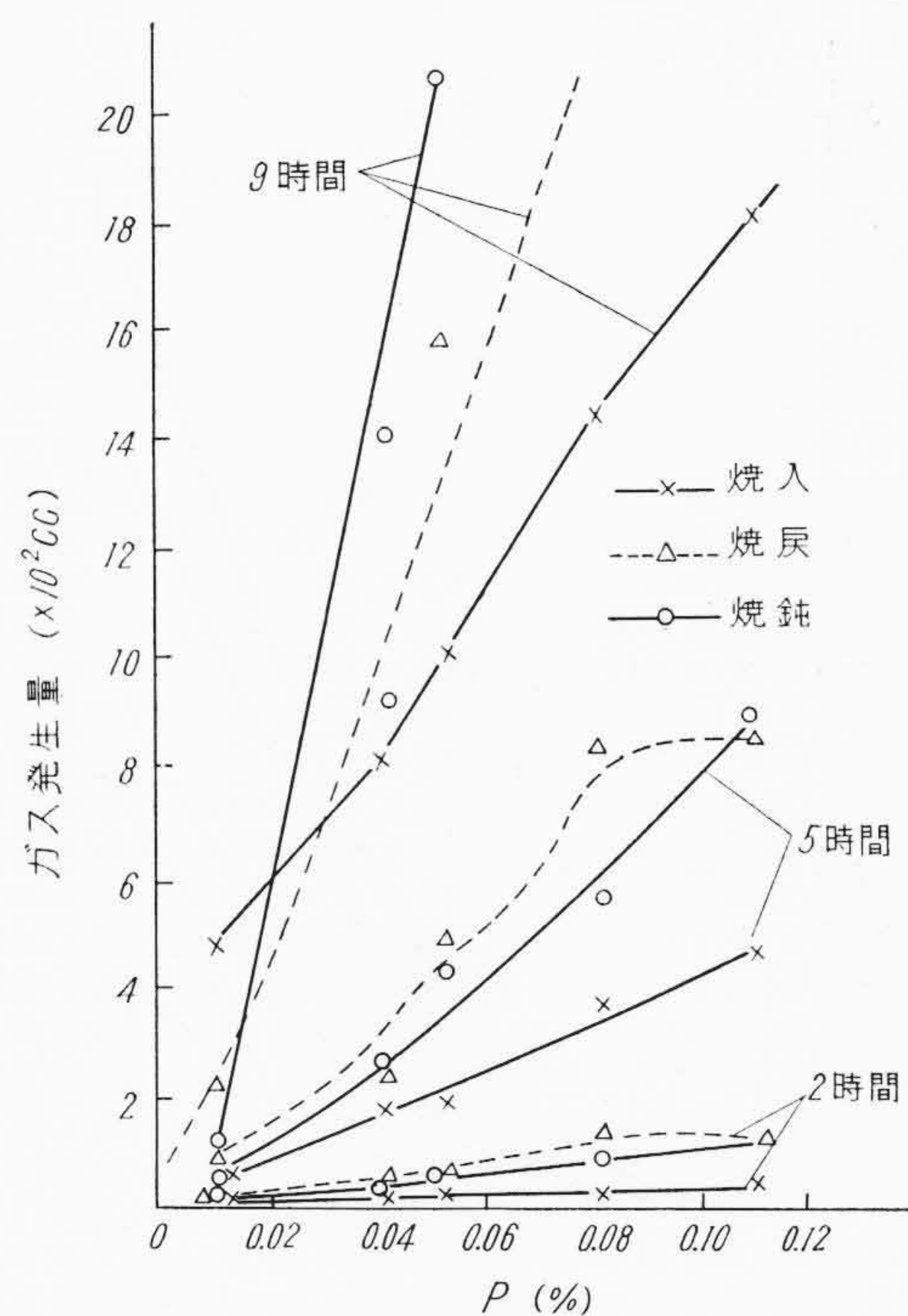
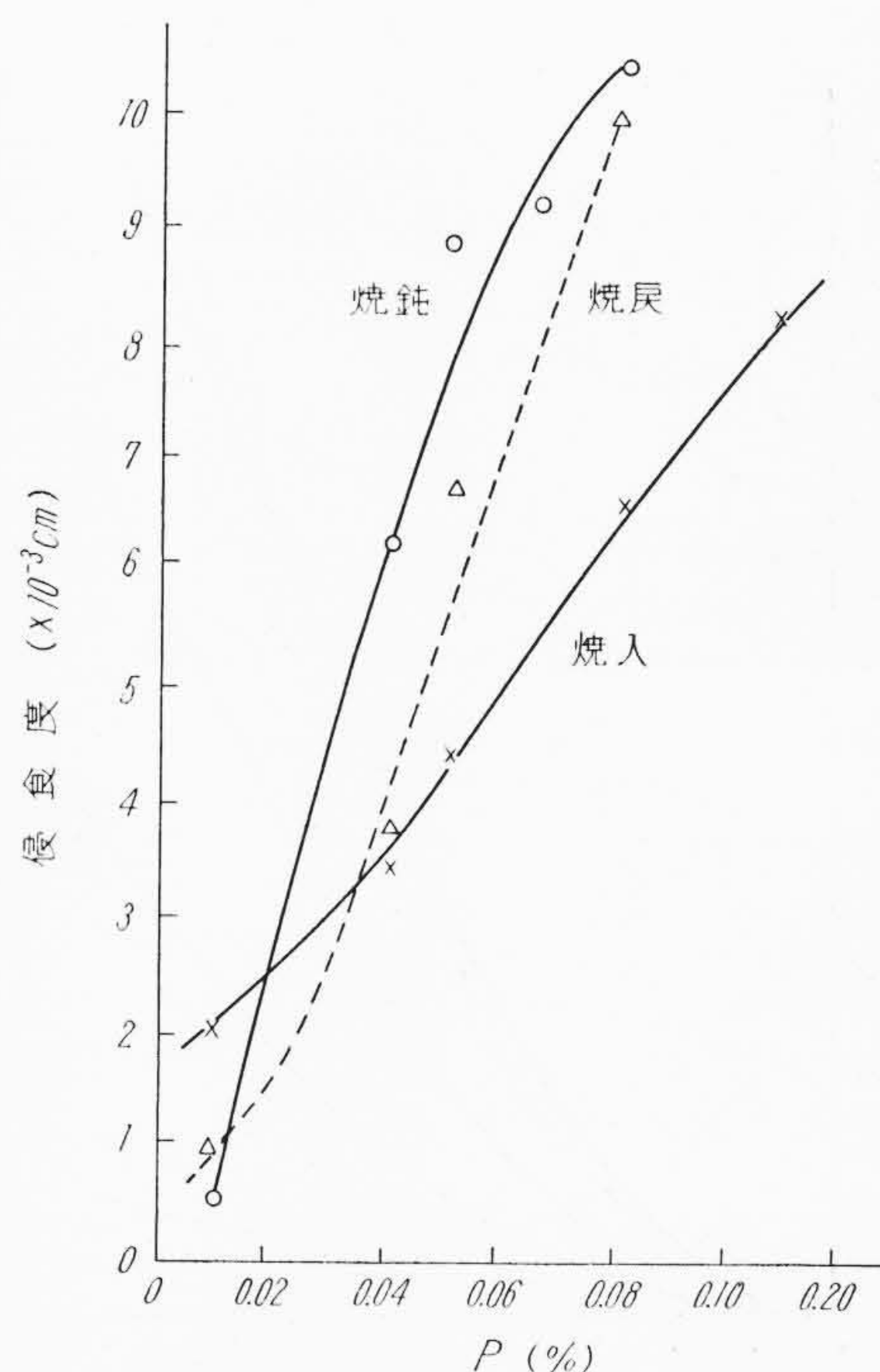


第18図 5% HClにおける焼鈍試料のガス発生速度

間と発生ガス量により示したものである。焼入の場合は浸漬中ほとんど一定の割合で腐食が進行するか、あるいは始めやや急に溶解し、漸次溶解速度を減ずる傾向を示すに対し、焼入試料は始めからややガスの発生速度が大であるが、1～2時間でややその速度を減じP量の低いものはそのまま一定速度で溶解が進行し、Pの多いものは5～6時間以上ではかえって溶解量がふえる。焼鈍試料の場合は各試料ともに浸漬時間の長いほどガス発生速度が増加することが明らかである。

3.5.2 硫酸水腐食試験

第19図は5% H_2SO_4 溶液に対するP含有量の影響を示す。この場合もPの多いものほど著しく耐硫酸性を減ずるが、HClの場合に比し熱処理法による差異は少ない。またやはり焼鈍試料が

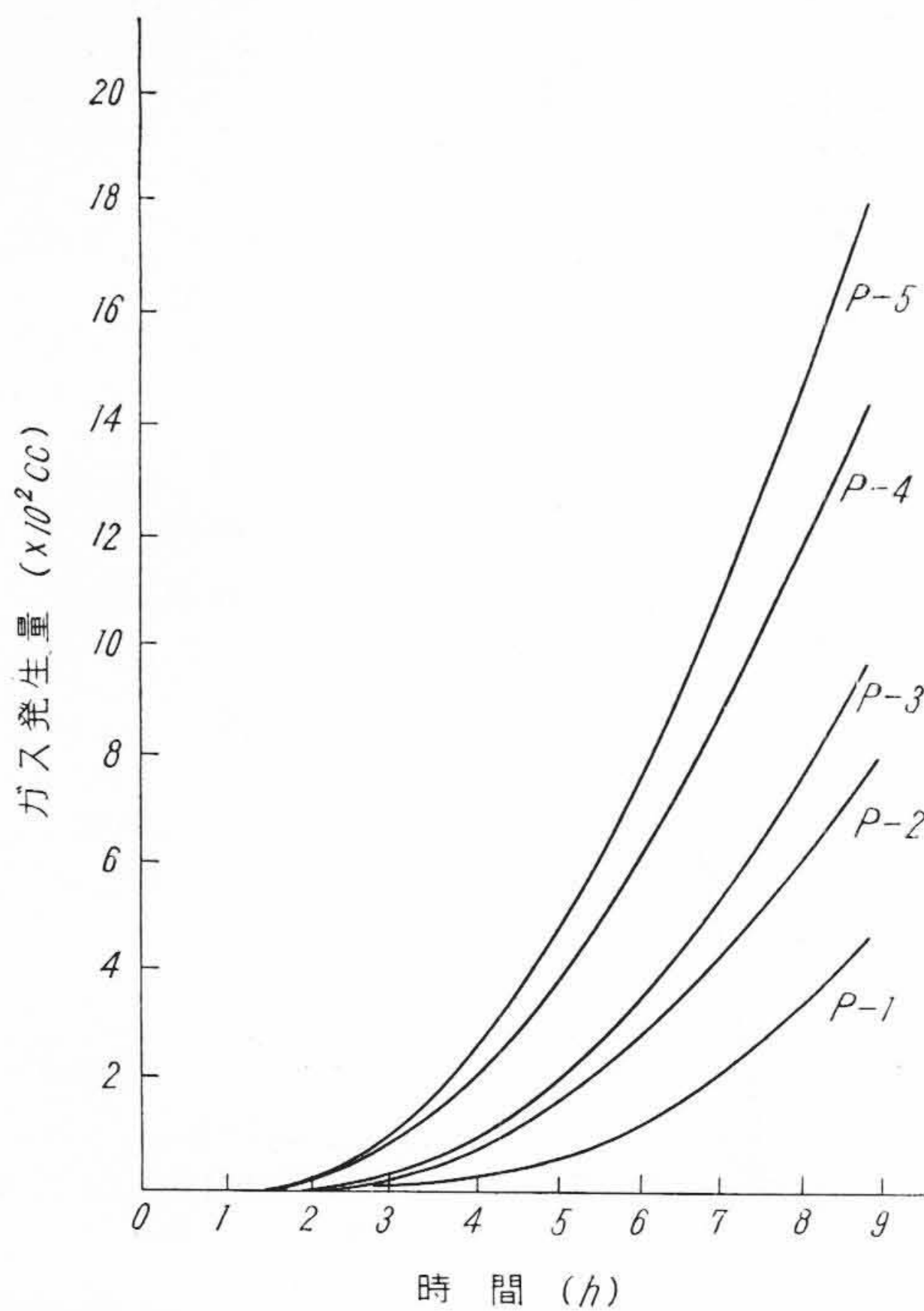
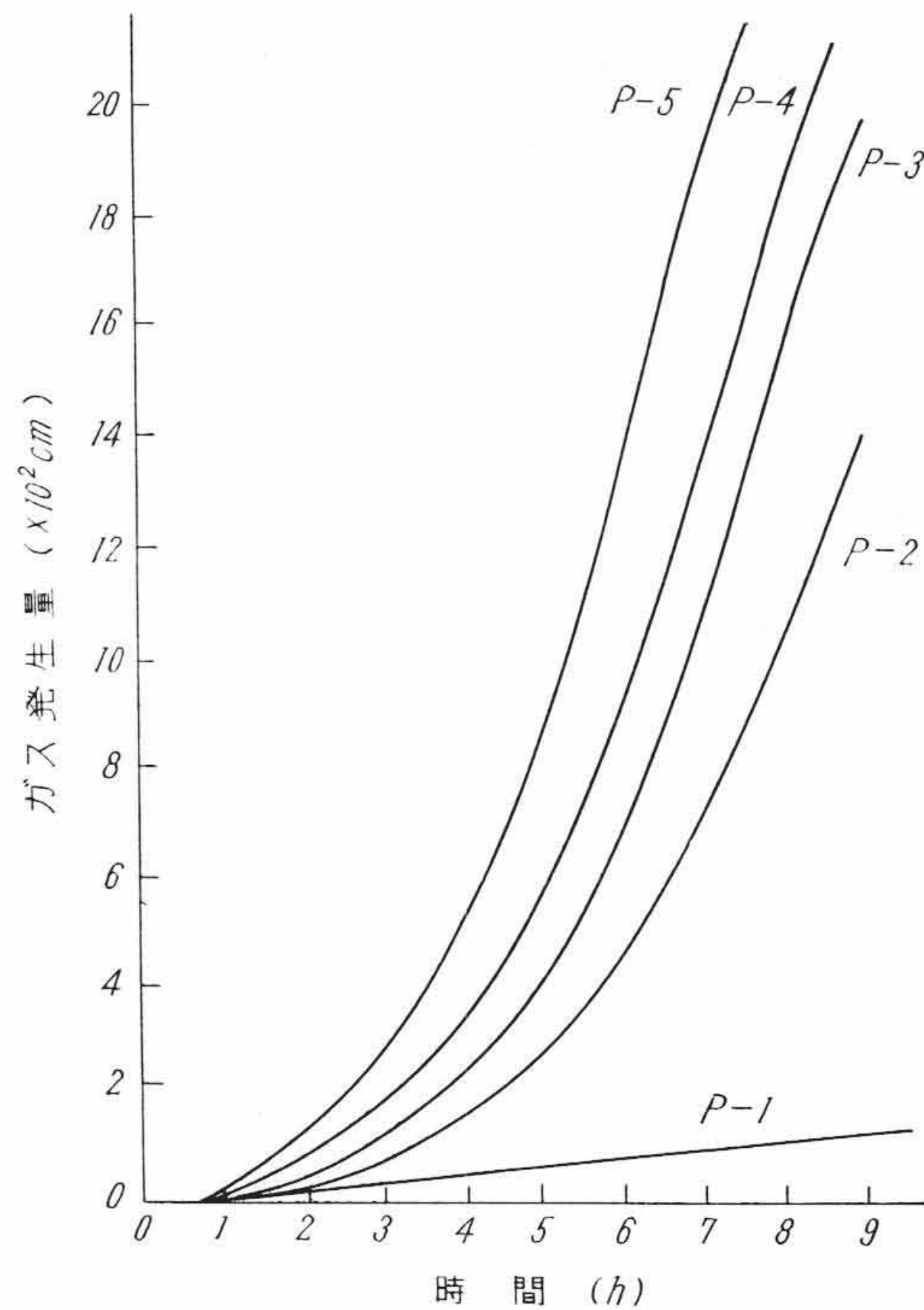
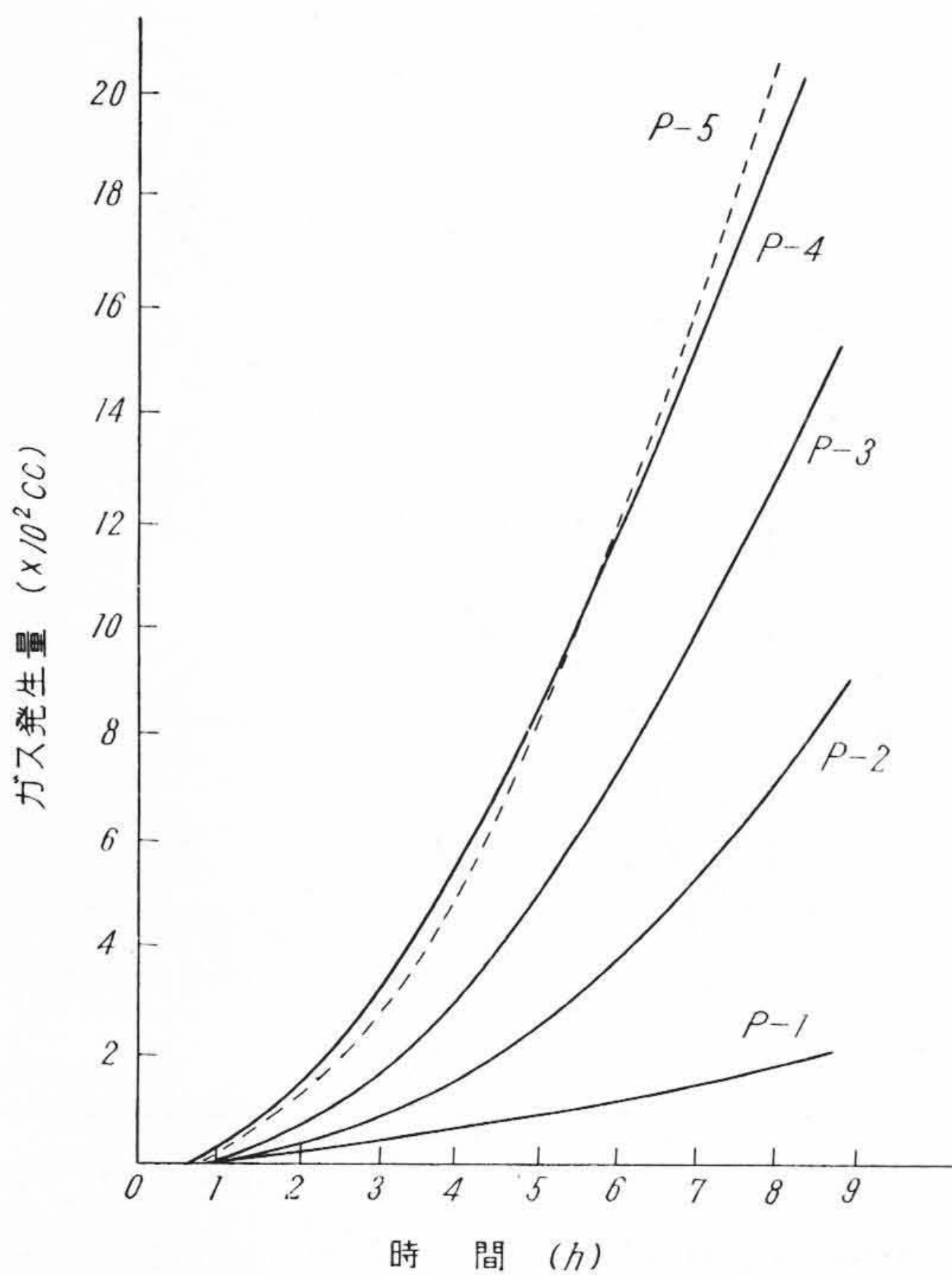
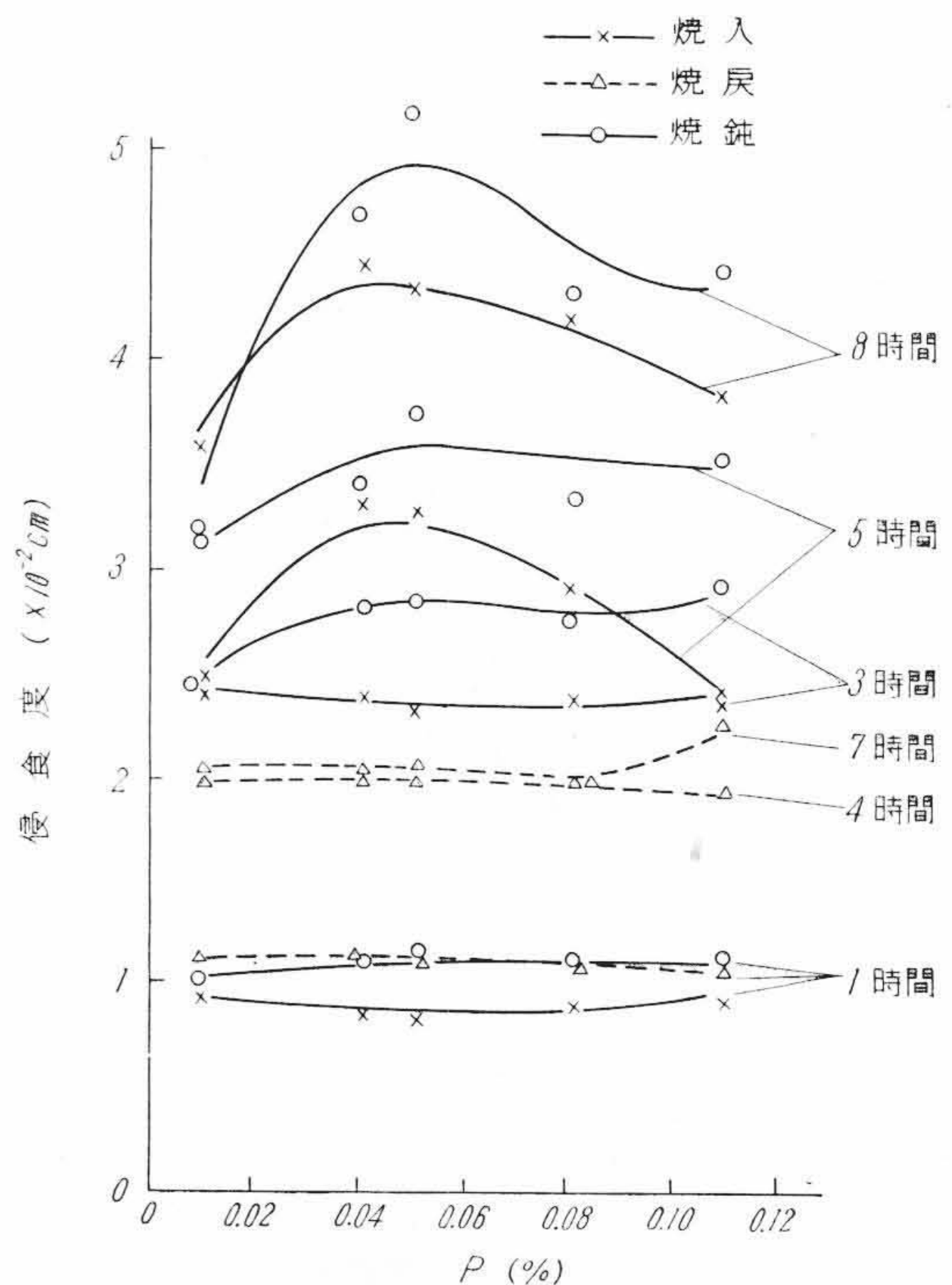

 第19図 5% H_2SO_4 (12°C) の場合

 第20図 5% H_2SO_4 (12°C) の場合9h浸漬後の侵蝕度

最も溶解されやすく、焼入試料は比較的腐食されにくい。第20図は9時間浸漬後の侵蝕度とP量との関係で、ガス発生量で比較した場合とよく一致する。

第21～23図は各熱処理別に浸漬時間とガス発生量との関係を示したもので、いずれの場合も6～7時間までは経過時間とともにガス発生量が増大することがわかる。硫酸の場合にはとくに試料はファイバ方向の孔食が著しく、腐食面積が増大するため、塩酸の場合よりも腐食量多く、また時間とともに腐食量を増大するものと考えられる。

3.5.3 硝酸水腐食試験

第24図は5% HNO_3 に対するP量と侵蝕度との関係を示す。 HNO_3 の場合は発生ガスにより腐食量を測定できないから⁽³⁾、重

第 21 図 5% H_2SO_4 における焼入試料のガス発生速度第 23 図 5% H_2SO_4 における焼鈍試料のガス発生速度第 22 図 5% H_2SO_4 における焼入試料のガス発生速度第 24 図 5% HNO_3 (12°C) の場合

量法のみで実験を行った。硝酸水の場合は各試料ともに溶解減量は最も大であるが、浸漬 4 時間程度では P による変化はなく、これ以上の浸漬ではかなりばらつきを生じている。熱処理の影響は焼鈍したものが焼入したものよりやや耐食性を減ずるが、焼入した試料は大部分 4 時間の浸漬で受動態化するので比較できない。

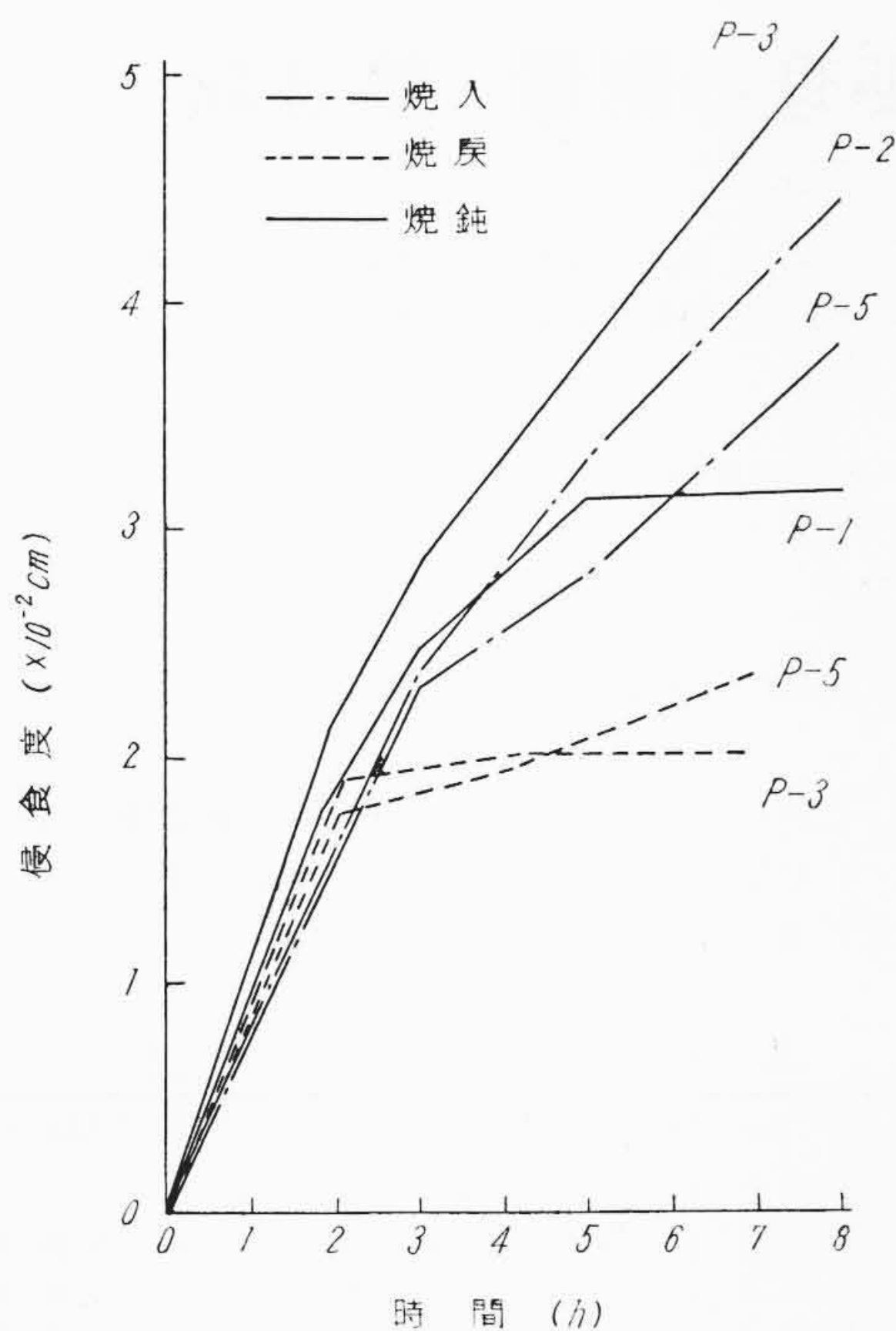
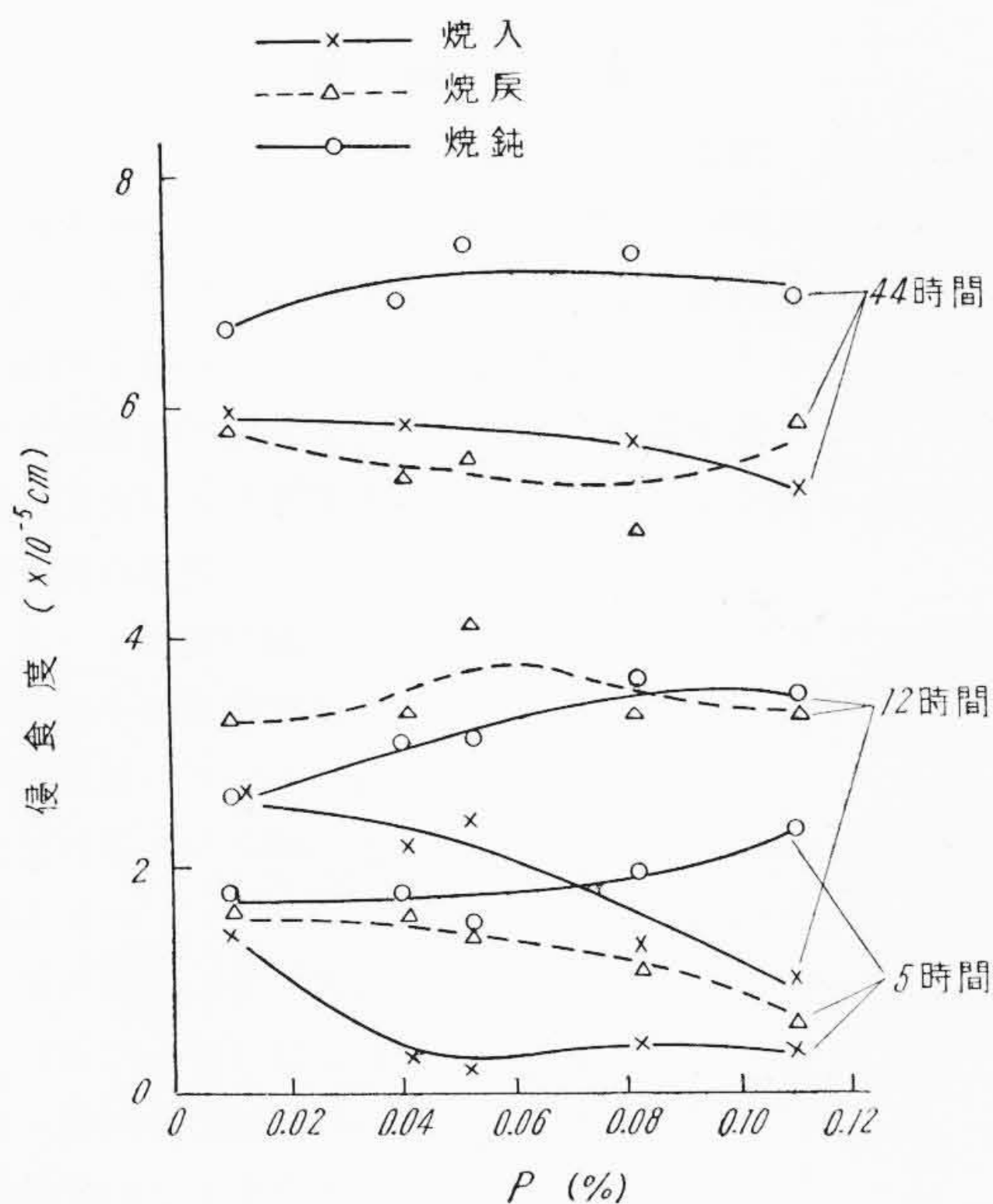
第 25 図はこの場合の侵食度と浸漬時間との関係について代表的な例を示したものである。

3.5.4 食塩水腐食試験

第 26 図は 5% $NaCl$ に対する侵食度と P 量との関係で、この場合は最も腐食減量が少なく 44 時間後の測定結果でも P による変化はあらわれない。第 27 図は浸漬時間と腐食速度との関係を示す。

各試験後の表面の腐食状況は硝酸の場合が最も腐食による減量が多く、また変形しているが、P-5 以外の焼入試料すなわち受動態化したものは生成皮膜のため、ほかの試料と表面状況が異なる。硫酸の場合は両端面がファイバに沿って深く孔食され、P 量の多い試料の中には完全に貫通したものもある。塩酸の場合、焼入試料がほかの熱処理をしたものより耐食性を有することはその金属光沢を有することからもわかる。また食塩水の場合は多少発錆しているが、なお全試料が金属光沢を保っている。

高炭素鋼の腐食性に関する研究はあまりないが、遠藤氏らの 0.5% C 鋼の焼鈍状態における耐酸試験の結果⁽⁶⁾では、P 2~3% まで塩酸、硫酸ともに急激に耐食性を減じ、これ以上ではかなりの耐食性

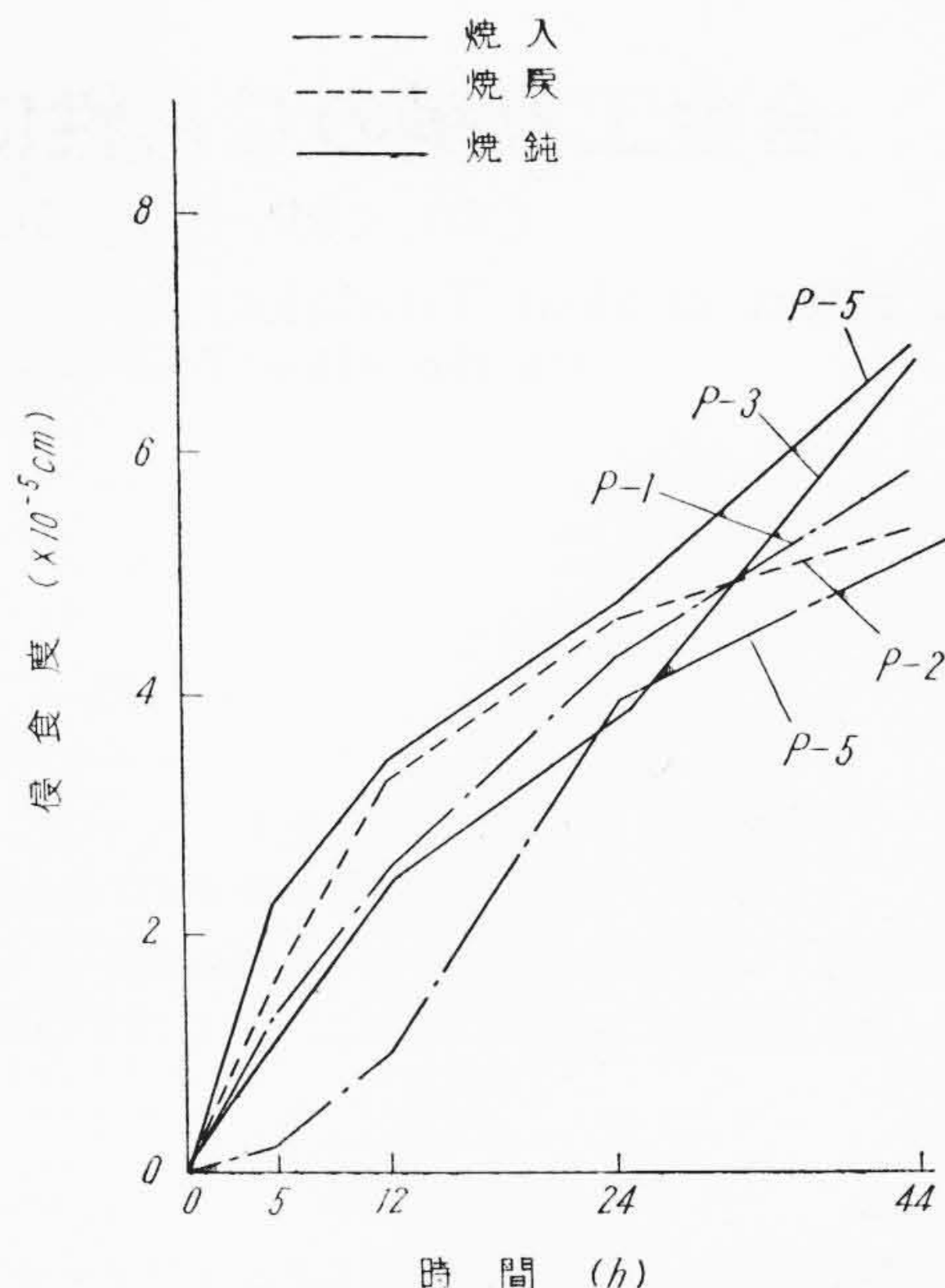

 第25図 5 HNO₃ における侵食速度


第26図 5% NaCl (12°C) の場合

を示し、硝酸の場合はP量多いほど耐食性を有するとし、この原因を耐酸性大なる燐化合物が燐共晶として析出し、この周囲の鉄が溶解され、Pが多くなると稀薄酸に不溶解性の燐酸塩の保護皮膜を生成するため耐食性を増すと結論している。

本研究試料のPは前報⁽¹⁾にも述べたように大部分は地鉄に固溶しており、もちろん燐共晶は析出しないから耐食性に及ぼす影響は固溶Pのみにあると考えられるが、少なくとも塩酸、硫酸の場合は遠藤氏の結果と一致する。硝酸の場合はばらつきが多く適確な判定は下せないが、P 0.04~0.05%に極大値らしいものがあり、これ以上Pを含有するときは耐食性をやはり増大するものと考えられる。いずれにしても本実験結果から双物鋼に含有する微量Pは耐酸耐食性に対し悪影響を及ぼすものと結論してよい。

Stead⁽⁷⁾によれば鉄は1.7%のPをFe₃Pとして固溶し、これ以上で粒界にFe₃Pを析出するが、これは非常にかたくかつもろく、



第27図 5% NaCl における侵蝕速度

Mohr's 硬度 5.5 で冷間脆性の主因と考えられている。Haughton⁽⁸⁾も 1.0% 以上のPはPを固溶した鉄と共晶を作り、融点を 1,050°C に低下せしめ鍛造性を阻害する主因をなすとしている。一方 Fe₃P は耐酸性、とくに耐塩酸性を有するため⁽⁶⁾、その含有量の多い場合は耐酸性を付与する。しかしこれらの報告はいずれもPの含有量がかなり高い場合にのみ理論づけられるのであって、本研究試料のような低含有量の場合は既述したとおり、すべて基地鉄中に固溶しているもので、一般にいわれているようなPの害あるいは特長は現れないものと思われる。

4. 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 1.2%の双物鋼に対する 0~0.11% Pの影響は

- (1) 抗張力、降伏点は硬度とともにP量にほぼ比例して増大する。これに対し伸び、絞りにはPの多いほど漸減するが、これはPの固溶による硬度増加のためと考えられる。
- (2) 焼戻試料の衝撃値はP 0.04%まであまり影響されないが、これ以上ではかなり低下する傾向があり、冷間脆性を示す。
- (3) 熱間における衝撃値は 200°C 以上で明らかにP量の多いほど低下し、700°C で赤熱脆性を示す。
- (4) 鍛接性はP量の多いほどやや減少する傾向がある。
- (5) 耐硫酸、耐塩酸性はP量の多いほど明らかに減少し、とくに硫酸の場合および焼鈍状態においてこの傾向が著しい。耐硝酸性および耐食水性はそれほどPの影響があらわれない。

これらの結果から双物鋼に含有する微量不純元素としてのPはやはり加工上はもちろん性能上からも好ましくない元素といえる。

終りに本研究に従事された塩谷、守谷両所員の労に対し謝意を述べるものである。

参 考 文 献

- (1) 小柴、菊田：日立評論 41, No. 12, 1665 (1959)
- (2) 小柴、菊田：日立評論 41, No. 3, 453 (1959)
- (3) 小柴、菊田：日立評論 41, No. 8, 1015 (1959)
- (4) 嘉村：鉄と鋼 18, 405 (1932)
- (5) 足立：鉄と鋼 20, 851 (1935)
- (6) 遠藤、中川：金属の研究 5, 301 (1928)
- (7) Stead：Iron and Steel Inst., I, 60 (1900)
- (8) J.L. Haughton：Iron and Steel Inst., I, 417 (1927)