

# 炭素鑄鋼中に於ける不純物としての錫の二三の影響に就て

(日本鐵鋼協會第23回講演大會講演 昭15.4.東京)

高尾善一郎・伊勢末雄

## ON SOME EFFECT OF TIN AS IMPURITY IN CAST STEEL

*Zen-itiro Takao and Suco Ise*

**SYNOPSIS:**—The authors described the experiments on the effects of increasing the tin content in a cast plain carbon steel containing 0.30% carbon.

A complete investigation was not attempted, but the influence of the element on some of the useful properties of the steel was examined. The steels used were 29 steels containing up to 1.0% tin. They were taken from liquid steel made with a 20 ton basic open hearth furnace.

It was found that tin has practically no effect on the  $A_1$  point, but progressively raise the  $A_2$  temperature of steel. In the steels containing up to 0.6~0.8% tin, tin has practically no effect on the tensile strength, while with higher amounts somewhat decreases the maximum stress. Even the smallest amount, however, lowers the shock resisting properties of these steels, and if the tin content exceeds 0.2% the effect is serious. This effect is much more detrimental if the steels are tempered at a low temperature, or if they are allowed to cool slowly after tempering. The ill-effect of tin on the impact strength of these steels may be minimized by quenching after a full tempering.

The influence of tin on case hardening process has been examined and as a result, it may be stated that the presence of tin injures the diffusion of carburizing.

As for corrosion resistance, tin bearing steels are more resistant to atmospheric and some acid attack.

### 目 次

- I. 緒 言
- II. 従來の文獻
- III. 實驗の經過
  - (1) 試 験 材
  - (2) 變態點の測定
  - (3) 機械的性質
  - (4) 滲炭に關する實驗
  - (5) 耐蝕性に及ぼす Sn の影響
- IV. 總括並に結論

### I. 緒 言

最近製鋼用鋼屑の不足に伴ひ品質の悪い鋼屑を製鋼原料として使用せねばならない状態となり、従つて製品の品質上にも懸念すべき状態となつてゐるが特にブリキ板屑の如きは假令脱錫操作を行つた後と雖も、尙多少の錫の残存することを免れないので製鋼原料として之等の屑鐵を使用する場合特に考慮すべき事柄である。

著者の工場に於て經驗せる所によれば最近裝入原料中に脱錫ブリキ鋼屑を配合せる場合、錫は殆ど損失することなく大部分が製品中に残留する虞があり、既に二三の鹽基性平爐鋼の鋼鑄物製品に於て、之が爲著しい脆弱なる性質を帯びると同時に、その破面組織が普通のものに比べ異狀破面を示すことを知つた。

従來錫の鋼に及ぼす影響に就ては後述の如く少數ながら

二三の文獻があるが、何れも壓延或は鍛鍊材に關するもののみであり、且鋼の性質に影響する錫の含有範圍に就ても之亦種々の意見があつて明かでないので、本研究では普通鋼鑄物製品として廣く使用せられる  $C$  0.3% の鑄鋼に就て、不純物としての錫の影響を調査した。

### II. 従 來 の 文 獻

鋼中の錫に關する文獻は次の如き數記錄があるが、鋼の性質に及ぼす錫量の許容限界に就てはその意見が區々である。

即ち Stead<sup>1)</sup> は少量の錫は降伏點、抗張力を上昇せしめ熱間の硬度を増す等の性質があるが、錫 0.05% の添加が實際鋼材の性質に悪い影響をもつか否かは疑はしいと稱して居る。

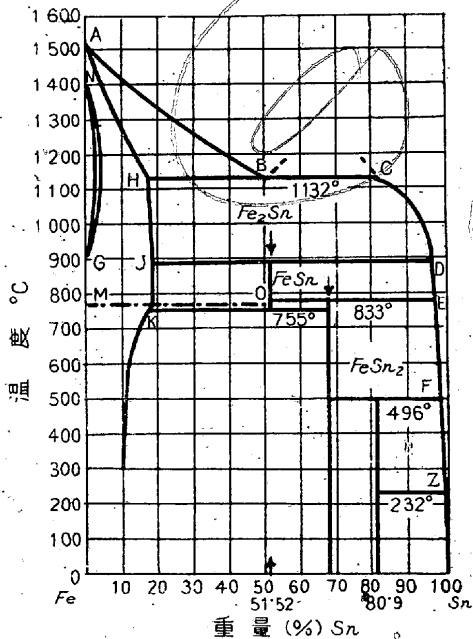
Ledebur<sup>2)</sup> の軟鋼に就て Sn 0.63%迄の實驗結果に依れば Sn は抗張力を高めるが伸、絞を減少せしめる。即ち Sn 0.1% を増す毎に抗張力  $1.5 t/in^2$  を増し伸を 0.8% 宛減すと稱して居る。

Whiteley 及び Braithwaite<sup>3)</sup> は  $C$  0.5% 炭素鋼に就て試験した結果、Sn 0.08% の少量の場合に於ても靱性が害せられて、衝擊抵抗が悪くなる事を報告して居る。

次に最近(1933年)の文獻に於て Andrew 及び Peile<sup>4)</sup>

は Sn 0.05~0.60% の範圍の軟鋼に就て實驗し、極少量の Sn が混入しても衝撃抵抗を悪くし、0.2%以上となればその影響が極めて著しくなる事を示し、更に注目すべきは Sn の影響に就て焼戻脆性を與へることを指摘し、熱處理に於て焼戻後急冷する事により Sn の脆化作用は多少緩和せられる事を報告して居る。

尙 Edwards 及び Preece<sup>5)</sup> に依る Fe-Sn 二元系平衡状態圖は第1圖の如く、 $\alpha$ -鐵に對する Sn の溶解度は 300°C 附近迄調査されてゐるに過ぎないので、常溫に於ける Sn の溶解度は明かでないが、この状態圖より想像して約 Sn 10%迄は固溶するものと察せられ、従つて不純物として混入される程度の少量の Sn は全部固溶の状態に含まれるものと考へる。第1圖に於ける環狀の  $\gamma$  域は、Wever



第1圖

及び Reinecken<sup>6)</sup> の決定になるもので、微量の錫の添加により A<sub>3</sub> 點も急激に上昇し、Sn 13% 以上では全く變態を認めないと述べてゐる。Fe-C-Sn 三元系に就ては未だ調査せられてゐない。

### III. 實驗の經過

#### 1. 試驗材

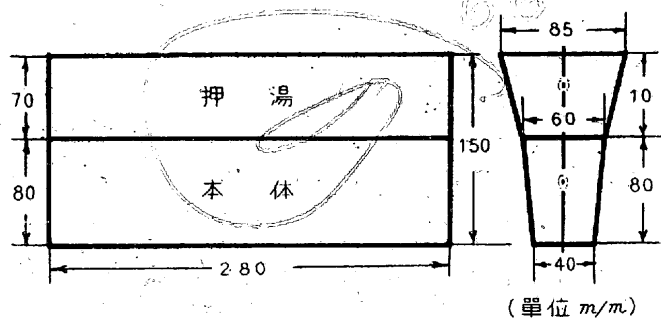
研究用鋼材は Sn 0.02~1.5% の添加を目標とし、總て鑄物用の C 0.30% の鹽基性平爐鋼に次の如き方法にて添加し鑄塊とした。即ちマグネシアにて裏付せる #30 黒鉛ルツボを準備し、之を適當に豫熱せる後、所定計算量の Sn

を装入し置き、之に取鍋中より約 20kg の熔鋼を混入し充分攪拌した後、第2圖の如き乾燥砂型に鑄造した。

第1表はかやうにして錫を添加せるチャージの鹽基性平爐鋼の鑄造片の分析結果で、概ね目的通りの錫を添加する事が出来た。

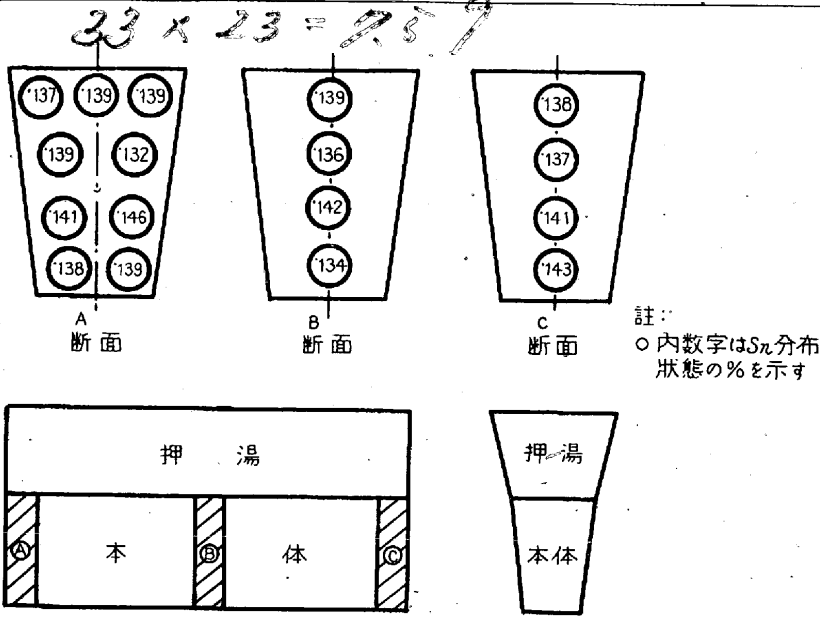
第1表 鑄造試驗片の分析結果

符號	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Sn (%)	
P 群	0						痕跡	
	1						0.020	
	2						0.035	
	3						0.069	
	4						0.083	
	5	0.31	0.20	0.71	0.025	0.023	0.19	0.085
	6							0.183
	7							0.372
	8							0.495
	9							0.752
10							0.972	
R 群	0						痕跡	
	1						0.050	
	2						0.072	
	3						0.076	
	4	0.30	0.26	0.58	0.019	0.017	0.20	0.105
	5							0.113
	6							0.224
	7							0.277
	8							0.415
9							0.583	
S 群	0						痕跡	
	1						0.521	
	2						0.599	
	3	0.29	0.29	0.63	0.015	0.017	0.20	0.774
	4							0.864
	5							0.922
	6							0.940
7							1.255	



第2圖 鑄造片寸法

次に鑄造試片中の錫の分布状態を調査すべく、同様にし錫を添加せる一鑄造試片に就き第3圖の如き各部分より試料を採取し分析したる所、表中の如き結果が得られ、殆ど各部一様に分布し、分析上偏析傾向を認めなかつた。この鑄造試片より押湯部を切捨て、本体より各種の試験片を採用し、以下諸試験を行つた。



第3圖 鑄造各部の錫分布状態

2. 變態點の測定

本多式熱膨脹計を用ひ全膨脹法に依り變態點を測定した。第4圖はその膨脹曲線であり、この曲線より各試料の變態溫度範圍を求めると、第2表の通りである。變態の始點及び終點即ち  $A_{c1}$ ,  $A_{r1}$  は  $Sn\%$  とは無關係に殆ど一定溫度 ( $A_{c1}$ ;  $750^\circ C$ ,  $A_{r1}$ ;  $675^\circ C$ ) に現れるが、加熱時の變態の終點即ち  $A_{c2}$  は  $Sn\%$  の増加と共に上昇し  $Sn\ 0.375$

%以上になると、終點は不明瞭となり判定し難くなる。冷却時に於ても同様の現象が認められる。

$Fe-C-Sn$  の三元状態圖は明かではないが、前掲  $Fe-Sn$  二元系平衡状態圖に於て環狀の  $\gamma$  域を構成することより、他の同一形式の状態圖を持つ合金鋼の場合と同様にフェライトの一部がフェライト→オーステナイトへの變化が阻止せられ、一部安定なフェライトを残留する爲か、後述の如く錫の偏析に基因するものか明かでない。従つて本實驗では  $Sn\ 0.495\sim 0.975\%$  範圍のものでは變態の終點を明かにすることが出来なかつたが、少量の  $Sn$  の添加により  $A_3$  變態を上昇せしめることは事實である。

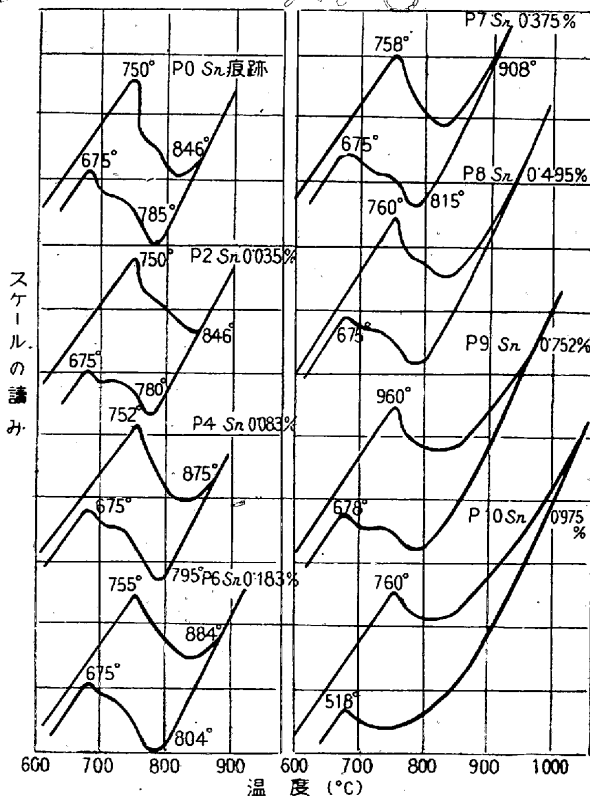
第2表 熱膨脹による變態點の測定結果

試料符號	Sn %	加熱		冷却	
		始點	終點	始點	終點
P 0	痕跡	$750^\circ C$	$846^\circ C$	$780^\circ C$	$675^\circ C$
1	0.020	751	846	780	675
2	0.035	750	849	780	675
3	0.069	753	861	785	675
4	0.083	752	875	795	675
5	0.085	753	875	795	675
6	0.183	755	884	804	675
7	0.375	758	908	815	675
8	0.495	760	—	—	675
9	0.752	760	—	—	678
10	0.975	760	—	—	678

3. 機械的性質

1. 焼鈍状態に於ける機械的性質 S 及び R 群, 兩チャージの錫量を異にする R 0~R9' S 0~S7 を  $950^\circ C$  5h 焼鈍後の機械的性質は第3表, 第5圖の如くである。即ち抗張力, 降伏點は錫の増加と共に稍上昇の傾向を示し, 抗張力は約 0.5% Sn にて最高を示し, それ以上では却つて低下し, 原鋼材よりも小となる。降伏點は Sn% と共に 1% 附近迄上昇し, 1.2% となれば却つて低下する。一方伸, 絞は Sn の増加と共に低下し, その影響は  $Sn\ 0.1$  迄は餘り著しくないが, 0.2% に於て急激に減少し, それ以上では減少する一方で, 0.7% Sn 以上になると延伸することなく破斷に至る。寫眞 No. 1 はその破斷狀況を示したものである。

次にシャルピー衝撃値は少量の錫の添加により著しく低下する。即ち 0.2% Sn 附近迄急激に低下し, 0.1% Sn で

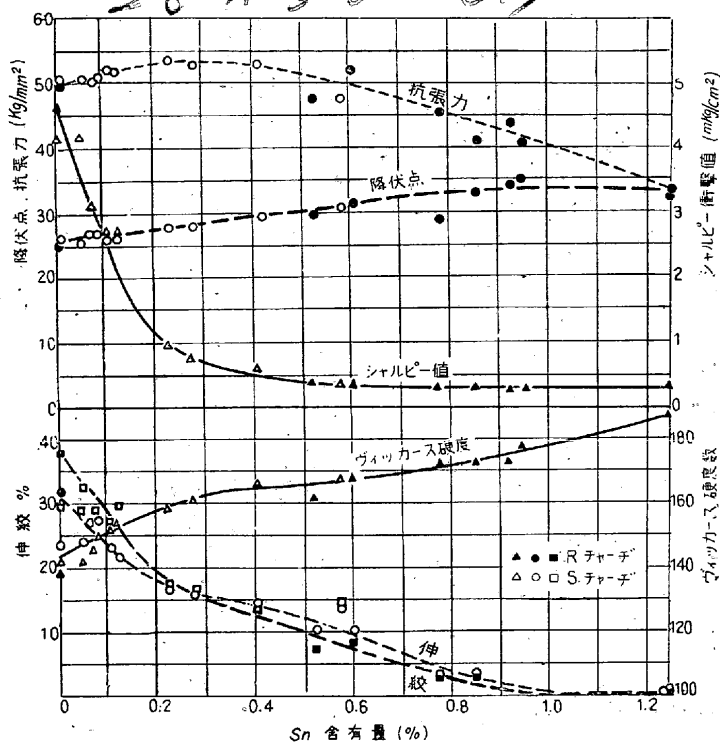


第4圖 熱膨脹曲線

約 1/2, 0.2% にて 1/2 以下となり, それ以上では低下の傾向は徐々となる. シヤルピー試片の破断面は 0.07% Sn 附近より金屬的な色彩を消失し始め, 白色味を帯びる破面を呈するに至り, Sn の増加と共にその傾向が著しくなる.

寫眞 No. 2 はその狀況を示したものである.

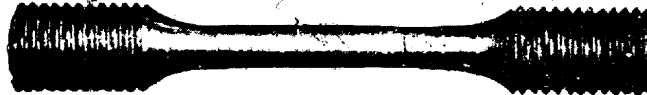

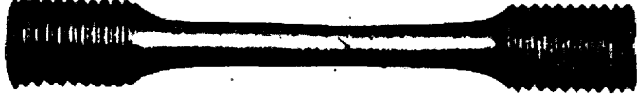
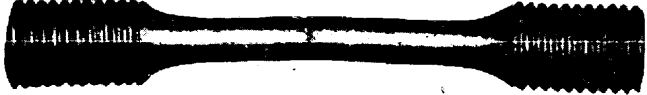
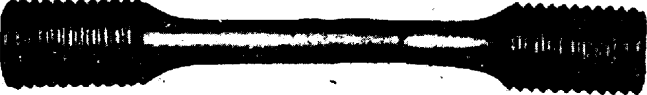






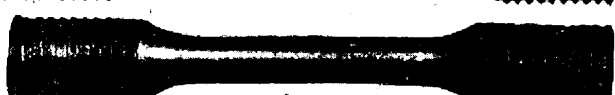
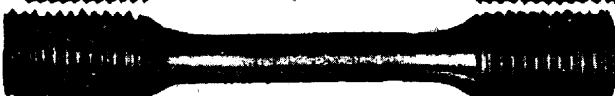



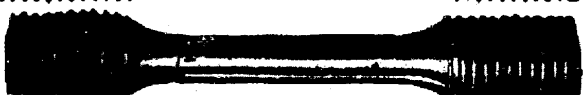

斯様に Sn が鋼を脆化せしむる性質は As, Sb と同様であるが, As<sup>7)</sup>, Sb<sup>8)</sup> に比しその影響が大である. この焼鈍状態に於ける顯微鏡組織は Sn 0.07~0.10% 附近迄は殆ど變化がないが, それ以上では次第に結晶粒界が明瞭となり, 異相の析出が認められる. 之は恐らく後述の如く α-鐵に對する Fe<sub>3</sub>C の溶解度に關係し, Sn の増加に伴ひ α-鐵或は Fe<sub>3</sub>C 中に Sn が固溶する



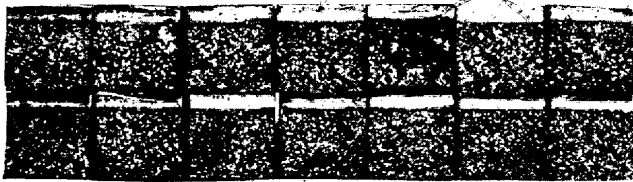
第 5 圖 焼鈍状態に於ける機械的性質

第 3 表 焼鈍状態に於ける機械的性質

符 號	錫 含 有 量 %	降 伏 點 kg/mm <sup>2</sup>	抗 張 力 kg/mm <sup>2</sup>	伸 %	絞 %	ヴァイツカース 硬 度		シャルピー衝撃値 kgm/cm <sup>2</sup>	
						焼 鈍 後	鑄造の儘	焼 鈍 後	焼 鈍 後
R 0	痕 跡	25.9	50.8	23.0	29.39	143	3.43	4.15	
1	0.050	26.3	50.6	24.0	28.59	142	3.30	4.16	
2	0.072	26.5	51.1	27.5	32.70	146	3.10	3.10	
3	0.076	26.3	51.4	27.5	27.48	150	1.56	1.39	
4	0.105	26.9	52.5	22.5	27.28	152	1.29	2.73	
5	0.113	26.6	52.4	21.5	29.93	154	2.31	2.73	
6	0.224	27.9	53.5	17.0	17.12	158	0.89	0.91	
7	0.277	28.1	53.3	16.0	16.77	161	0.52	0.79	
8	0.415	29.2	53.1	14.5	14.32	166	0.46	0.57	
9	0.583	29.1	47.8	14.0	14.60	167	0.40	0.40	
S 0	痕 跡	25.8	49.4	32.0	38.00	138	4.01	4.66	
1	0.521	30.6	47.8	10.5	7.35	161	0.45	0.40	
2	0.599	31.1	52.3	10.0	8.70	168	0.43	0.36	
3	0.774	28.6	45.5	3.5	3.40	171	0.36	0.36	
4	0.864	33.1	42.2	3.5	3.20	172	0.38	0.36	
5	0.922	34.4	43.8	0	0	173	0.36	0.34	
6	0.940	35.0	40.8	0	0	177	0.36	0.36	
7	1.255	32.7	33.3	0	0	187	0.33	0.33	

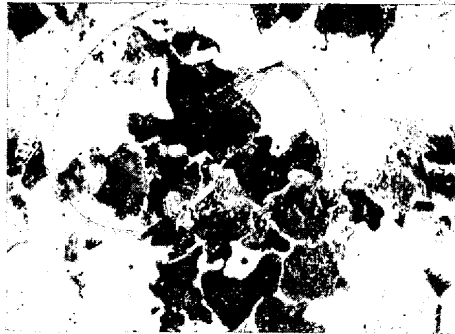
符號	Sn %	
R 0	痕跡	
R 1	0.050	
R 2	0.072	
R 3	0.076	
R 4	0.105	
R 5	0.113	
R 6	0.224	
R 7	0.277	
R 8	0.415	
R 9	0.583	
S 0	痕跡	
S 1	0.521	
S 2	0.599	
S 3	0.774	
S 4	0.864	
S 5	0.922	
S 6	0.94	
S 7	1.255	

寫真第1 抗張試驗片

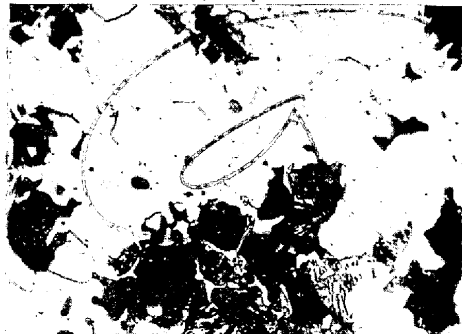


MARK	S 0	R 0	R 1	R 3	R 5	R 7	R 8	MARK	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7
Sn %	TT	TT	0.030	0.076	0.113	0.277	0.415	Sn%	0.521	0.599	0.774	0.864	0.920	0.840	1.255

寫眞 第 2



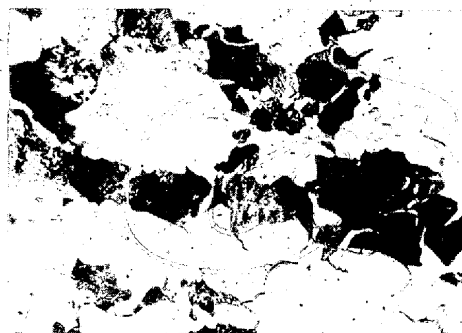
P 0 痕跡 Sn ×200



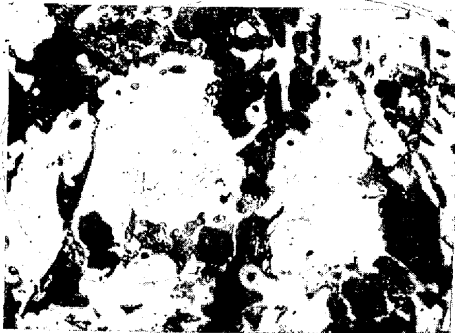
P 6 0.183% Sn ×200



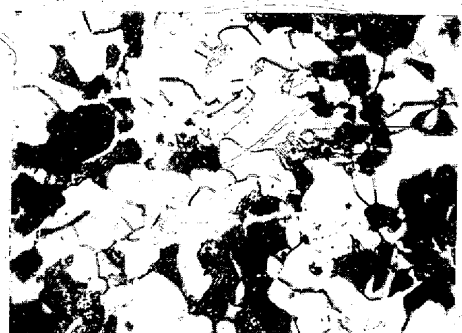
P 2 0.035% Sn ×200



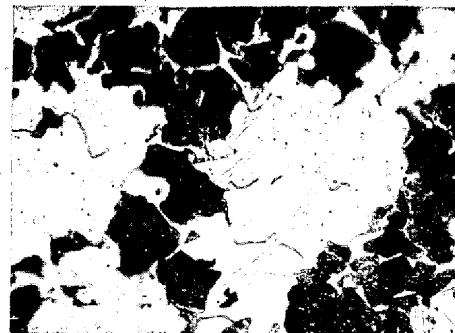
P 8 0.495% Sn ×200



P 4 0.083% Sn ×200



P 10 0.972% Sn ×200



P 5 0.095% Sn ×200



P 10 0.972% Sn ×300

寫眞 第 3 950°C—2h 焼鈍後に於ける組織

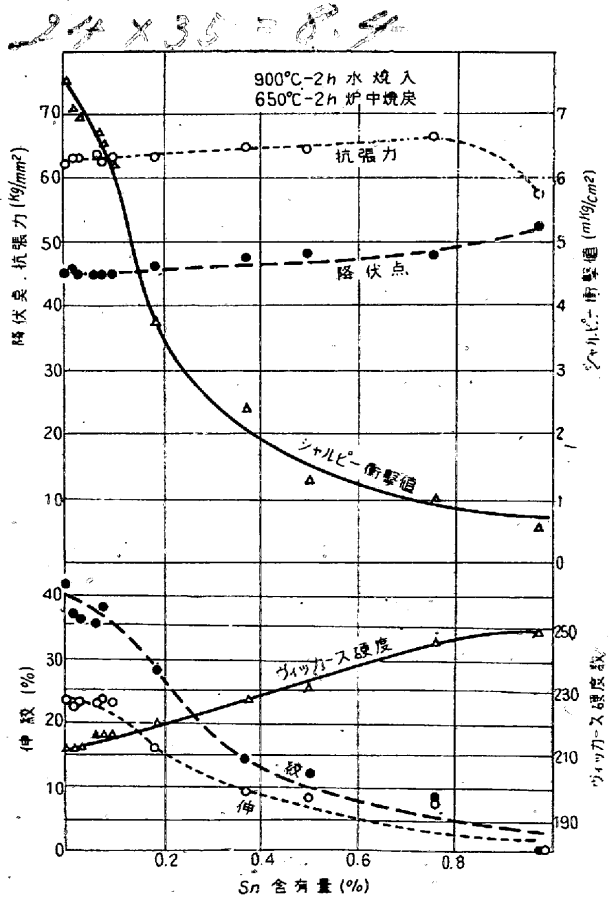
結果、 $\alpha$ -鐵の  $Fe_3C$  の溶解度に變化を生ぜしめ、結晶粒界にこの異相を析出する爲と考へられ、従つて  $Sn$  の脆化はこの異相の析出と  $\alpha$ - $Fe$  中に  $Sn$  を固溶する事に基くものと考へられる。

寫眞 No. 3 は  $Sn$  の増加に従ひ結晶粒界の變化の狀況を示す。

第4表 熱處理後に於ける機械的性質  
(870°C/2h 水焼入, 650°C/2h 爐中焼戻)

符號	Sn %	降伏點 kg/mm <sup>2</sup>	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	伸 %	絞 %	ウィツ カー ス 硬 度	シャルピ ー 衝 撃 値 kgm/cm <sup>2</sup>
P 0	痕跡	45.4	62.5	23.7	41.7	212	7.52
1	0.020	45.9	63.3	22.8	37.2	212	7.04
2	0.035	45.4	63.2	23.1	36.5	212	6.95
3	0.069	45.4	63.7	22.8	35.7	217	6.72
4	0.083	45.4	62.8	23.6	38.3	216	6.55
5	0.095	45.4	63.4	23.3	36.1	216	6.23
6	0.183	46.0	63.8	15.6	28.3	219	3.75
7	0.372	47.6	65.0	9.3	14.3	228	2.42
8	0.495	48.3	64.6	8.1	12.1	231	1.30
9	0.752	47.9	66.6	7.6	8.1	245	1.04
10	0.972	52.5	57.5	0	0	249	0.60

2. 熱處理せるものの機械的性質 第4表及び第6圖は P 群の試料に就き 900°C-2h, 水焼入の後 650°C-2h, 爐中にて之を焼戻した時の機械的諸性質を示し、錫による各機械的性質の變化は概ね焼鈍の場合と同一傾向を示すが、伸、

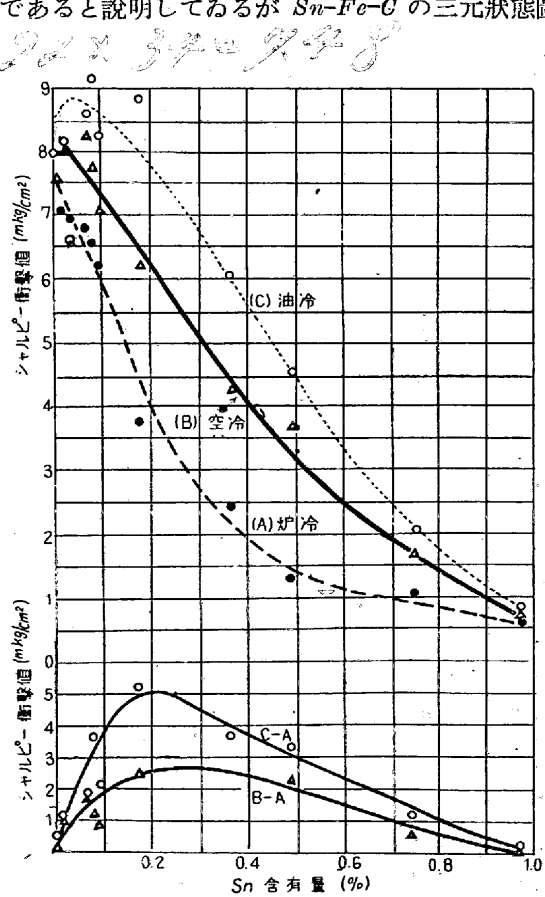


第6圖 熱處理せるものの機械的性質

絞、シャルピー値等の靱性に關係する性質の劣化する傾向が錫量の多い方に移行し、焼鈍の場合に靱性が大である。然しこの場合に於ても 0.2%  $Sn$  の含有により著しく靱性が害はれ、原鋼材の約 1/2 以下に低下する。

3. 焼戻後の冷却速度と衝撃値との關係 次に前述の Andrew & Peile は鋼に焼戻脆性を與へる性質のある事を述べてゐるので、同一 P 群の試料に就き 900°C-2h 水焼入後、650°C-2h 焼戻後、冷却速度を空冷及び油冷の二種に變へ、衝撃値の變化、即ち所謂焼戻脆性の性質に就て試験した結果、第5表、第7圖の如き結果を得た。即ち Andrew & Peile の實驗結果と同様焼戻脆性を示し、 $Sn$  % の極めて少量の範圍では焼戻後、急冷することにより原鋼材よりも寧ろ衝撃値の増加する傾向のある事を示してゐる。

此の如く少量の錫の添加に依り普通の炭素鋼に見られざる焼戻脆性の現れる原因に就ては、從來  $Cr$  鋼,  $NiCr$  鋼 其他の特殊鋼の焼戻脆性に關して Rogers<sup>9)</sup>, Andrew & Dickie<sup>10)</sup>, 本多, 山田<sup>11)</sup> 並に永澤氏<sup>12)</sup> 等の提唱せる炭化物説にて説明出来るやうである。この炭化物説に依れば  $A_1$  點以下に於ける炭化物の  $\alpha$  鐵に對する溶解度の變化に基き冷却の如何により結晶粒間に炭化物を析出し脆化せしむるものであると説明してゐるが  $Sn-Fe-C$  の三元狀態圖が完

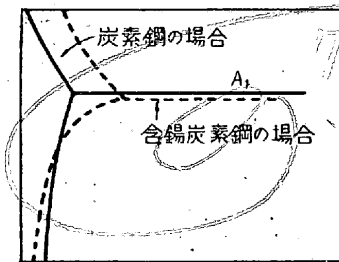


第7圖 焼鈍後の冷却速度と衝撃値との關係

第 5 表 焼戻後の冷却速度と衝撃値との関係

符 號	Sn %	シャルピ - 衝撃値 $kgm/cm^2$					
		爐 冷		空 冷		水 冷	
		A	B	B-A	C	C-A	
P 0	痕跡	7.52	7.56	0.04	7.96	0.44	
1	0.020	7.04	8.04	1.00	8.15	1.11	
2	0.035	6.95	6.54	-0.41	6.57	-3.80	
3	0.069	6.72	8.27	1.55	8.56	1.84	
4	0.083	6.55	7.75	1.20	9.08	2.53	
5	0.095	6.23	7.07	0.84	8.26	2.03	
6	0.183	3.75	6.23	2.48	8.86	5.11	
7	0.372	2.42	4.25	1.83	6.03	3.61	
8	0.495	1.30	3.69	2.39	4.52	3.22	
9	0.752	1.04	1.68	0.64	2.19	1.15	
10	0.972	0.60	0.66	0.06	0.68	0.02	

成して居ない今日、Sn の焼戻脆性惹起の機構は明言し難いが恐らく炭素鋼に少量の錫が添加されることにより、 $\alpha$ -鐵中に於ける  $Fe_3C$  の溶解度曲線が變化し第 8 圖の如く  $A_1$  點附近と低温度に於ける溶解度に著しい變化が生ずるものと想像される。之は  $\alpha$ -鐵中、或は  $Fe_3C$  中に少量の錫を固溶することにより、溶解度に變化を來たすことは當然の事であり含有錫量の變化に基き焼戻、脆性に或程度の變化をすることも想像に難くない。



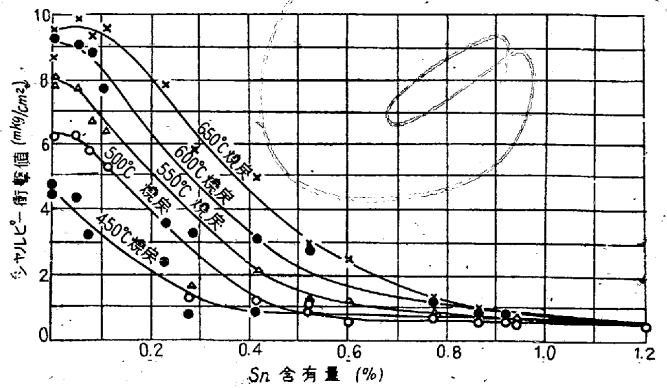
第 8 圖

4. 焼戻温度を變化せる場合の錫の衝撃値に及ぼす影響

錫の鋼に及ぼす脆化現象は熱處理に於て焼戻後急冷することにより、その作用が緩和されることを知つたが更に焼戻温度を變化せる場合の影響を知るべく、R 及び S 群の試料に就き 950°C 水焼入後、焼戻温度を 450°C ~

第 6 表

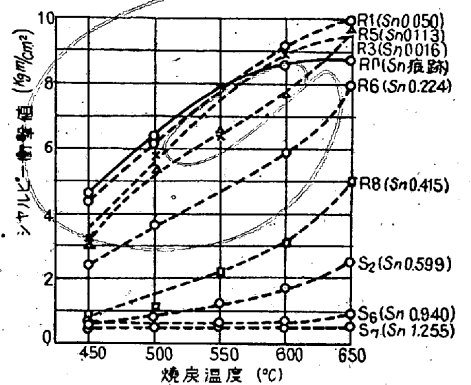
符 號	Sn %	950°C 水焼入、焼戻油冷後の衝撃値 ( $kgm/cm^2$ )					950°/2h 焼鈍
		450°/1h	500°/2h	550°/2h	600°/2h	650°/2h	
R 0	痕跡	4.60	6.31	7.90	8.59	8.64	4.15
1	0.050	4.41	6.32	7.83	9.12	9.92	4.16
3	0.076	3.23	5.86	6.38	8.90	9.43	1.39
5	0.113	3.05	5.35	6.52	7.67	9.63	2.73
6	0.224	2.42	3.61	—	5.83	7.93	0.91
7	0.277	0.74	1.28	1.70	3.27	5.89	0.79
8	0.415	0.88	1.19	2.19	3.12	5.01	0.57
S 0	痕跡	4.84	—	8.20	9.33	9.56	4.66
1	0.521	0.94	1.15	1.23	2.78	2.95	0.40
2	0.599	0.70	0.66	1.26	1.63	2.50	0.36
3	0.774	0.82	0.75	0.86	1.23	1.34	0.36
4	0.864	0.87	0.64	0.61	0.68	0.97	0.36
5	0.922	0.81	0.63	0.66	0.68	0.85	0.34
6	0.940	0.66	0.57	0.64	0.67	0.71	0.36
7	1.255	0.53	0.53	0.53	0.55	0.55	0.33



第 9 圖

650°C 範圍に於て各 2h 保持後、何れも油冷し、衝撃値の變化を見た。第 6 表はその結果であり、第 9 圖は各焼戻温度に於ける衝撃値と錫との關係を、第 10 圖は錫量別に焼戻温度との關係を圖示したものである。

この結果によると焼戻温度が高くなる程、錫の影響が小さくなる傾向があり、錫の増加による衝撃値の低下の傾向は Sn



第 10 圖

% の多い方に移行する。焼戻温度の最も低い 450°C 焼戻の場合には 950°C にて焼鈍せる場合と略同様の傾向を示し、錫の影響が最も鋭敏に現れてゐる。次に第 10 圖に見るやうに、Sn 0.8% 以上を含むものを除き焼戻温度の上昇と共に衝撃値は増加するが、前述の如く焼戻脆性の顯著なる 0.2~0.4% Sn 鋼では他の鋼に比し焼戻温度 600°C より 650°C の焼戻により衝撃値の増加する割合の大きい傾向が認められる。之は前掲第 8 圖の  $\alpha$ -鐵の  $Fe_3C$  溶解度曲線に關係して、次のやうに考へられる。即ち焼戻脆性を起す範圍の錫を含有する鋼材ではこの溶解度曲線の彎曲の度合が著しくなり、この溶解度曲線温度以上に高く加熱される程、脆化の原因たる遊離  $Fe_3C$  がより多量に溶解されることとなり、急冷に際し  $Fe_3C$  の析出による脆化の度が小となる。この 600~650°C の焼戻温度範圍に於てかゝる現象が鋭敏に起る爲にこの間の焼戻で衝撃値の増加する割合が錫を少量含むか或は含まないものに比し大きいものと想像



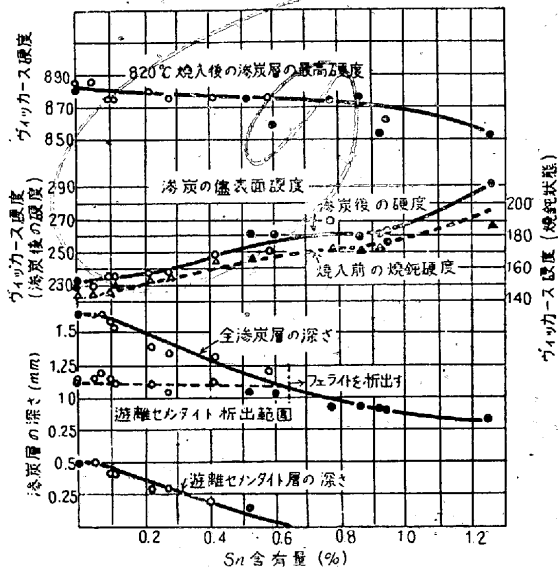
される。

要するに焼入、焼戻することにより錫鋼をして脆化せしめる作用は緩和せられるが、尙 0.2% Sn 以上では急激に悪化する。

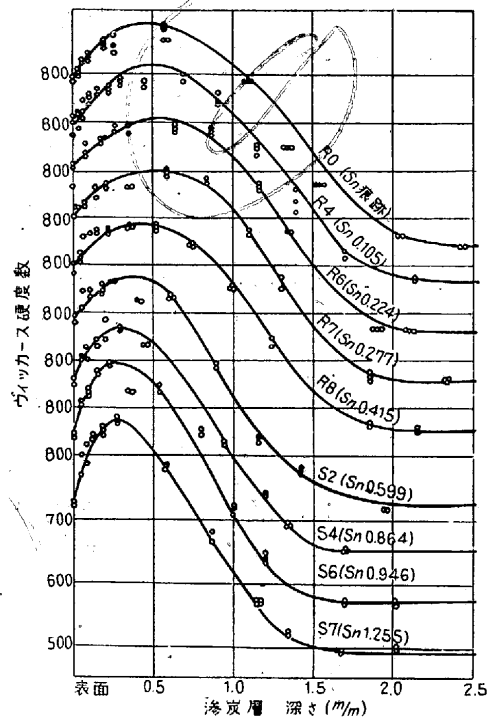
4. 滲炭に関する實驗

R 及び S 群の各試料の 20×10×10 mm 試験片に就き“GT”滲炭剤を用ひ、學振法にて結晶粒の大きさを試験する場合と同様にして 925°C—5h 滲炭し、その滲炭層を顯微鏡にて調査すると同時に鹽浴槽中にて 820°C に加熱し水焼入後のヴィツカース硬度を測定して滲炭層の性質を吟味した。

その結果は第7表のやうであり、滲炭層の硬度と Sn% の關係を示すと第 11 圖のやうである。この實驗の滲炭温度 925°C では 0.5% Sn 以上を含む試料では多少 α-鐵を残留せる状態で滲炭せる事となり、之が爲 C の擴散に多少影響されると思はれるが、實驗結果によれば錫の増加と共に明かに C の擴散が遅れる。即ち Sn 0.1% 附近迄は殆ど著しい變化がないがそれ以上になれば滲炭層の深さは次第に減少する。而して表層に過共析層即ち遊離 Fe<sub>3</sub>C 網



第 11 圖



第 12 圖

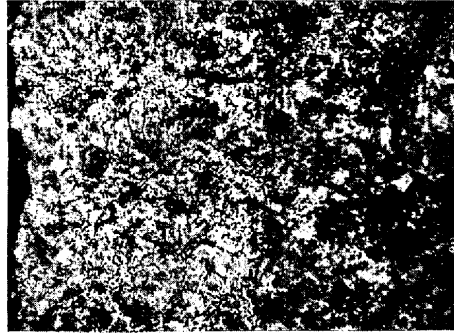
第 7 表 錫量%と滲炭層の性質との關係

符 號	Sn %	檢 鏡 結 果			ヴ イ ツ カ ース 硬 度			
		全滲炭層の深さ (mm)	Fe <sub>3</sub> Cを遊離せる深さ	組 織	滲炭の儘 表面硬度	820°C 水焼入後		
						表面硬度	最高硬度	
P	0	痕跡	1.65	0.50	P+C	230 (228~232)	798 (741~810)	885
	1	0.050	1.65	0.50	P+C	230 (227~234)	795 (752~800)	885
	3	0.076	1.65	0.45	P+C	—	—	—
	4	0.105	1.60	0.45	P+C	236 (237~239)	794 (733~805)	875
	5	0.113	1.55	0.43	P+C	237 (234~239)	797 (725~807)	877
	6	0.224	1.40	0.30	P+C	237 (235~239)	799 (750~810)	880
	7	0.277	1.35	0.30	P+C	237 (235~239)	792 (737~798)	876
	8	0.415	1.33	0.20	P+C	249 (246~254)	794 (725~813)	876
	9	0.583	1.20	0	P+F	251 (248~254)	784 (618~815)	876
S	0	痕跡	1.65	0.52	P+C	232 (230~234)	803 (744~814)	881
	1	0.521	1.20	0.15	P+C	262 (260~274)	794 (613~803)	876
	2	0.599	1.05	Nil	P+F	261 (260~264)	794 (618~796)	860
	3	0.774	0.94	〃	P+F	270 (260~278)	786 (623~806)	874
	4	0.864	0.94	〃	P+F	261 (259~265)	774 (628~786)	876
	5	0.922	0.92	〃	P+F	262 (260~264)	754 (600~764)	854
	6	0.940	0.90	〃	P+F	263 (262~264)	752 (614~764)	862
7	1.255	0.85	〃	P+F	293 (287~297)	738 (614~741)	852	

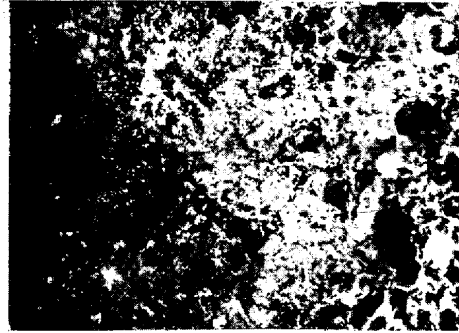
を析出する範囲は 0.5% Sn 以下で、それ以上の Sn ではフェライトを析出せる異状組織を呈するに至る。又焼入前後の表面硬度も不均一となる。

滲炭後の硬度は Sn 量の増加と共に上昇する。その傾向は滲炭前の焼鈍状態の場合に於ける硬度上昇と略同一傾向

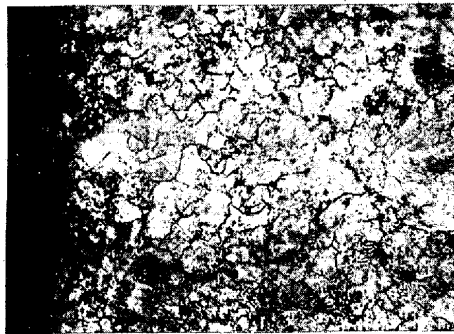
を示す。次に焼入後の滲炭層の断面硬度の變化狀況は第 12 圖の通りにして、錫の増加と共に最高硬度附近迄の層の深さが減少し、硬度の下降傾向は Sn% とは殆ど無關係のやうである。滲炭層の深さは錫の増加と共に減少し、焼入後の最高硬度は Sn 0.8% 位迄變化を認めないが、夫以上で



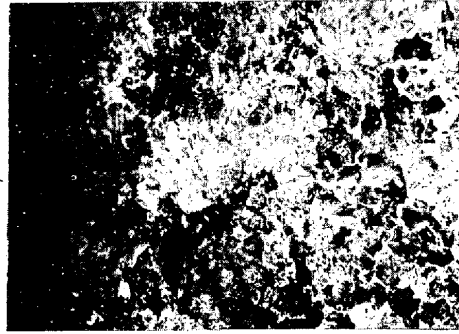
(1) R 0 痕跡 Sn



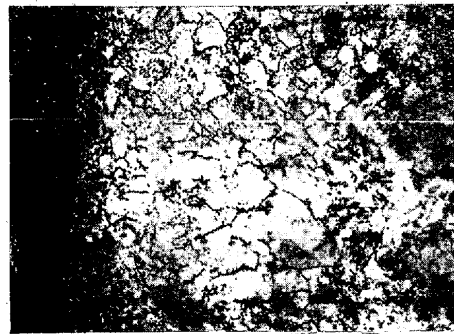
(5) S 2 0.599% Sn



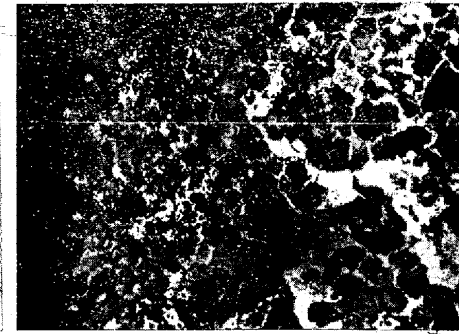
(2) R 5 0.013% Sn



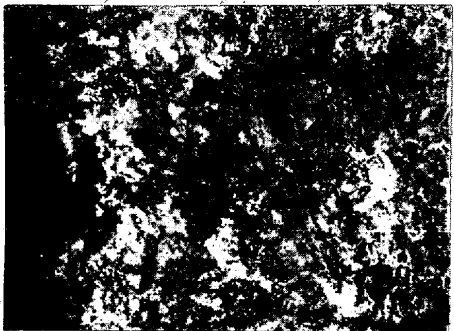
(6) S 4 0.864% Sn



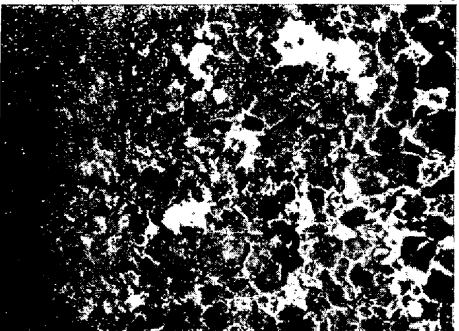
(3) R 6 0.224% Sn



(7) S 6 0.940% Sn



(4) R 9 0.584% Sn



(8) S 7 1.255% Sn

寫眞第 4 組織圖 (×100)

表

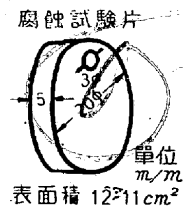
は硬度も低下する。

寫眞 No. 4 (1~3) は Sn 痕跡から 0.227% 範囲のもの、滲炭層の正常組織を示し、寫眞 No. 4 (4~8) は Sn 0.583~1.25% の組織で、この範囲内の錫量のものでは錫の少ない範囲のものに比べて、Sn % の増加と共に次第にフェライトが多くなる。

要するに Sn は鋼の滲炭の性質に悪い影響を及ぼすが滲炭に関する限り 0.1% 附近迄含有しても餘り著しい影響がない。

5. 耐蝕性に及ぼす錫の影響

試験には R. S 兩群の試料より第 13 圖の如き徑 20 mm, 厚さ 5 mm の圓板狀の試験片を採取し、懸吊のため圓周近くに徑 3 mm の孔を穿孔したものを使用した。試験は大氣, 3% 食鹽水及び硫酸, 鹽酸, 硝酸の各 1% 溶液の溫度 8~14°C の常溫で行つた。



第 13 圖

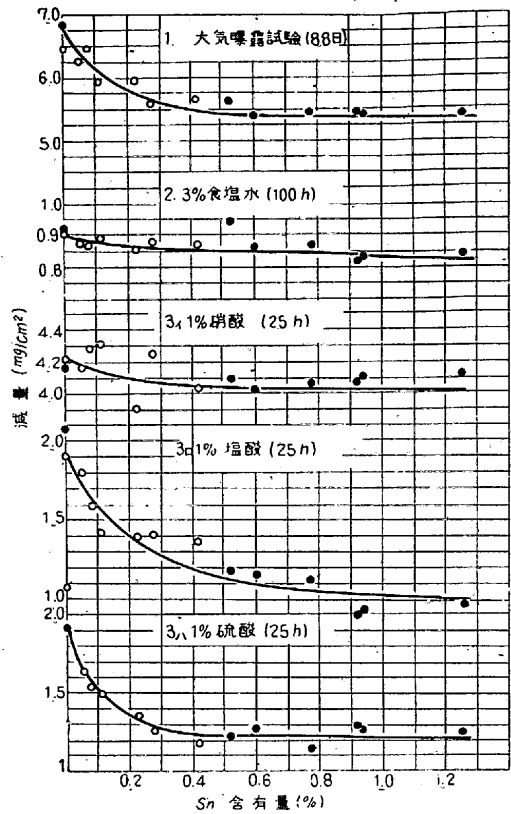
溶液試験に於ては容量 750 cc のビーカー中に 500 cc の溶液を充たし、之に同一試料 2 個を浸漬し、所定時間經過後減量を求め比較した。但大氣試験に於ては増量を以て腐蝕度とし判定した。第 8 表はその結果である。

第 8 表 腐蝕試験減量

符號	Sn %	減 量 mg/cm <sup>2</sup>					大氣中* (88日)
		1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25h)	1% Hcl (25h)	1% HNO <sub>3</sub> (25h)	3% Nacl (100h)		
R 0	痕跡	1.91	1.91	42.2	0.91	6.46	
1	0.050	1.64	1.81	41.7	0.88	6.26	
3	0.076	1.53	1.59	42.9	0.87	6.47	
5	0.113	1.49	1.42	43.2	0.89	5.95	
6	0.224	1.35	1.40	39.1	0.86	5.95	
7	0.277	1.25	1.42	42.5	0.88	5.60	
8	0.415	1.18	1.37	40.4	0.87	5.66	
S 0	痕跡	2.18	2.08	41.75	0.92	6.88	
1	0.521	1.22	1.18	41.0	0.94	5.63	
2	0.599	1.27	1.17	40.3	0.86	5.41	
3	0.774	1.14	1.12	40.6	0.87	5.47	
5	0.922	1.29	0.90	40.8	0.82	5.46	
6	0.940	1.27	0.93	41.1	0.83	5.45	
7	1.255	1.25	0.96	41.7	0.84	5.42	

\* 増量

1. 大氣腐蝕試験 (第 14 圖 (i) 参照) 各試片 88 日間 (降雨 1 日, 降雪 2 日, 他は晴又は曇: 溫度 2~12°C: 午前 10 時測定) 曝露試験後の外觀では何れも同程度の腐蝕が見られ錫の影響を認め難いが、重量増加に於ては第 8 表及び第 14 圖の如く、約 0.1~0.2% の錫の添加により多少耐蝕性を増すが、それ以上錫を増しても殆ど耐蝕性には變



第 14 圖 各腐蝕媒剤に対する腐蝕減量と Sn% との関係

化がないやうである。

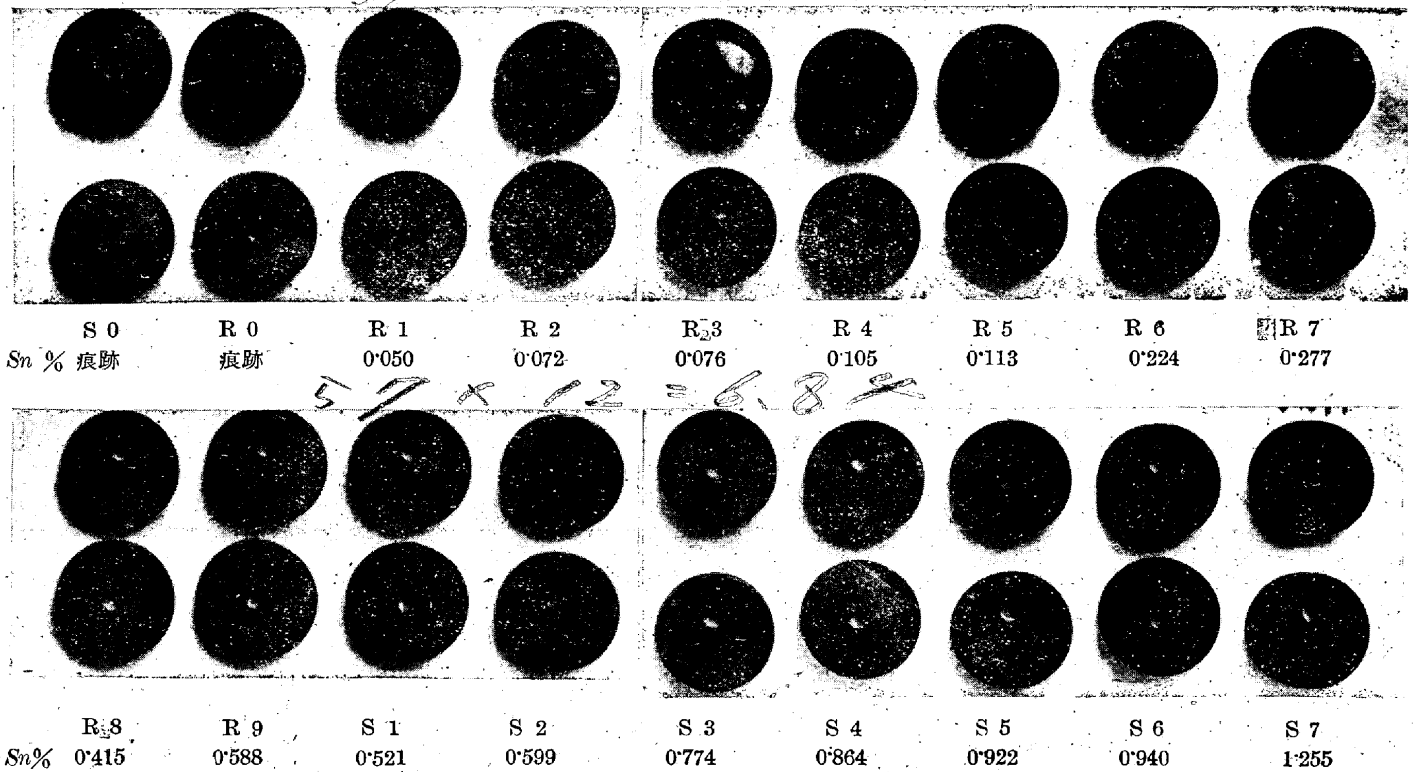
2. 3% 食鹽水試験 (第 14 圖 (ii) 参照) この場合錫の影響は明かでないが、錫の著しく多い 1% 以上のものは錫の少ないものに比し多少耐蝕性が好いやうである。

3. 1% 各酸溶液試験 第 14 圖 (iii)~(v) は腐蝕減量と Sn% との関係を示す。その結果によると

イ. 1% 硝酸試験 1% 硝酸には總て著しく腐蝕され、Sn% と腐蝕量との間には規則的な関係がないやうであるが、0.5% Sn 以上では多少蝕され難くなる傾向が認められる。事實、檢鏡試験に於て硝酸、アルコール溶液にて腐蝕する場合 Sn% の多いもの程腐蝕に長時間を要する傾向があるから、多少腐蝕性を増すことが窺はれるが、添加量の如何に拘らず何れも激しく浸されるから、實際上錫は有用な添加元素と考へられない。

ロ. 1% 鹽酸試験 少量の錫の添加に依り 0.2% 附近迄著しく耐蝕性を増し、全く含まないもの約 70% の腐蝕度を示す。尙それ以上 Sn% を増すと共に耐蝕性を増すが餘りその影響は顯著でない。

ハ. 1% 硫酸試験 1% 鹽酸の場合と略同程度に侵され、又錫添加による影響も全く相似で錫を少量添加することにより著しく腐蝕され難くなり、0.2% Sn 附近迄急に腐蝕度

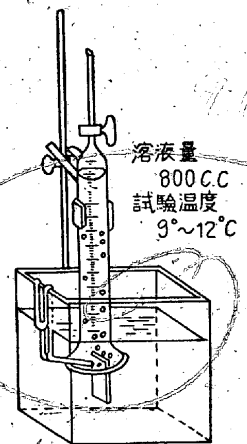


寫眞 第 5

を減少するが、それ以上では餘り變化を認めない。尙一般に鋼は稀薄鹽酸及び硫酸と直接反應して水素ガスを發生するが、この水素ガスは各酸溶液にて溶解吸收される事が少いので<sup>13)</sup> 水素ガスの發生量により腐蝕の狀態を知る事が出来る。依つて第 15 圖の如き裝置を以て浸漬中發生するガス量を連續的に測定し、前記の浸漬腐蝕試験の結果と比較して見た。第 9 表は浸漬後 1, 5, 及び 10h 後に於ける各試片のガス發生量を示し、この内 1 及び 20h 後のガス量と Sn% との關係を圖示すると第 16 圖のやうである。之によると發生ガス量と Sn% との關係は、腐蝕試験に於ける傾向と全く同様で、前記浸漬腐蝕試験結果を一層補足確め

る事が出来た。

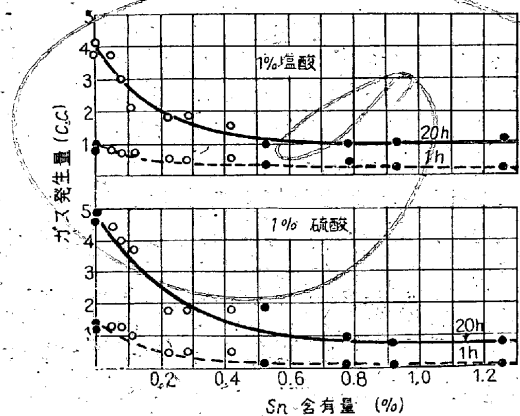
要するに以上の諸試験結果によれば、少量の錫の添加は腐蝕に對して稍良好な影響を與へ、殊に稀薄鹽酸、硫酸溶液には 0.2% Sn の添加によりかなり耐蝕性を増す。又大氣、食鹽水等の腐蝕にも良い結果を與へるやうであるが、その程度は餘り顯著ではない。



第 15 圖

第 9 表 1% 硫酸及び 1% 鹽酸中に於ける反應  
ガス量測定による腐蝕試験

符號	Sn %	1% 硫酸溶液			1% 鹽酸溶液		
		1h	5h	20h	1h	5h	20h
R 0	痕跡	1.4 cc	3.0 cc	4.6 cc	0.8 cc	2.2 cc	3.8 cc
1	0.05	1.3	2.8	4.4	0.8	2.0	3.8
3	0.076	1.3	2.6	4.0	0.7	1.8	3.0
5	0.113	1.0	2.3	3.7	0.7	1.4	2.1
6	0.224	0.5	1.2	1.8	0.5	1.2	1.8
7	0.277	0.5	1.1	1.8	0.5	1.1	1.8
8	0.415	0.5	1.1	1.8	0.5	1.1	1.5
S 0	痕跡	1.2	2.8	4.8	0.9	2.4	4.1
1	0.521	0.2	0.9	1.9	0.3	0.8	1.0
3	0.774	0.1	0.5	1.0	0.4	0.8	1.0
5	0.922	0.1	0.5	0.8	0.2	0.5	1.0
7	1.255	0.1	0.5	0.8	0.2	0.6	1.1



第 16 圖 水素ガス發生と錫量との關係

## IV. 總括並に結論

鹽基性平爐製 0.3% 炭素鑄鋼に就て不純物としての錫の影響を見るべく、0.05~1.5% の範圍に變化せしめ機械的性質、滲炭並に耐蝕性等の諸試験を行つた。その結果を要約すると次のやうである。

1) 錫は  $A_1$  變態點には殆ど影響しないが、 $A_3$  點は  $Sn$  % と共に上昇し、約 0.5%  $Sn$  以上ではパーライト→オーステナイト變化の終點が明瞭に判定出來なくなる。要するに錫の多いものでは一部の  $\alpha$ -鐵は安定となり、焼が入り難くなる事が想像される。

2) 抗張力、降伏點は少量の錫により多少上昇する傾向があるが、 $Sn$  1% も含むものでは却つて低下する。一方伸、絞及び衝撃値は少量の錫により鋭敏に悪化し、0.2% を超えると著しく脆化する。

3) 錫の脆化現象は焼鈍の場合に最も著しく、調質する事により多少その影響は緩和せられる。然し焼戻脆性を起し焼戻操作に於ける冷却條件によつて、衝撃値は著しく左右される。この錫による焼戻脆性現象に就ては、 $Cr$  鋼或は  $Ni-Cr$  鋼等の場合と同様に説明出來ることを示した。

4) 滲炭性に就ては錫の添加により炭素の擴散が妨げられる傾向があり、0.2%  $Sn$  以上で顯著となり、約 1.0%  $Sn$  以上のものでは焼入硬度が不均等となる。

5) 錫は大氣、鹽水、稀薄酸等に對し、鋼に耐蝕性を與へる傾向があるが、餘り實用價值のあるものとは思はれない。然し大氣並に稀薄鹽酸及び硫酸には 0.2%  $Sn$  添加によりかなり耐蝕性を増すことは興味ある事と考へる。

6) 以上要するに本研究の目的たる焼鈍状態で一般に使用される鋼鑄物に於ては、不純物として含有される錫の限界は衝撃抵抗の見地より 0.1% 以下に限定すべきであり、若し熱處理して使用する場合に於ても 0.1% 以上を超えることは危険である。

7) 製鋼原料と製品中の錫量との關係 製鋼に於て製品中の錫は製鋼原料たる鋼屑に關係するが、今當所にて最近使用せる鋼屑中の錫量の二三の例を示すと第 10 表の如くで、外來一級及び二級鋼屑並に工場内回收鋼屑並に脱錫プレス、黑板プレス屑等には最大 0.039%  $Sn$  程度を含むに過ぎない。然るに一般プレス屑中には種々雑多なものを含

第 10 表

屑鐵の種類	性 状	$Sn$ % 範圍
外來 { 1 級鋼屑 2 級鋼屑	古レール, $\frac{3}{4}$ " 以上の鋼板屑, 外來鋼片屑 $\frac{1}{8}$ " ~ $\frac{1}{4}$ " 板屑	最小 最大 痕跡 ~ 0.034
所内回收鋼屑	鑄物屑, 線材, ロール屑, 鍛造 品屑, 分塊ロール屑	0.01 ~ 0.036
プレス屑	1 級; ブラック, シートプレス屑	痕跡 ~ 0.039
	2 級; 脱錫プレス屑	痕跡 ~ 0.037
	一般プレス屑 3 級; (錫鍍せるものを混入せる もの分析結果)	0.8 ~ 1.221

み、表面に錫鍍せるものもかなり混入してゐる。而して之等は分析例に見る如く 0.8~1.221% の範圍にあつて、製鋼原料としてかゝるものを混入せるプレス屑を使用することは、餘程警戒すべき事柄である事を知つた。

第 11 表

一般プレス屑鐵 装入量 (%)	調 査 熔 解 數	製品中の $Sn$ 量 (%)	
		範 圍 最 小 最 大	平 均
	37	痕跡 ~ 0.032	0.016
3.7 (3.0~4.5)	7	0.010 ~ 0.054	0.027
6.1 (5.7~6.7)	19	0.013 ~ 0.061	0.032
9.2 (9.0~10.0)	13	0.015 ~ 0.055	0.035

第 11 表は 20 種鹽基性平爐操業に於て、 $C$  0.30% 鋼鑄物の 76 熔解操業例に就て一般プレス屑の配合割合を 0~10% に變化した場合、製品中に含有される  $Sn$  % との關係を調査した結果で、之によると製品中の  $Sn$  % はかなり廣い範圍に變化するが、之を平均するとプレス屑使用割合の多いもの程増加し、使用せざる場合の 0.016% に比し、約 10% 配合の場合には 0.035% となり、明かに増加の傾向が窺はれる。従つて斯かるプレス屑の使用は餘程警戒すべきことを知つた。

本研究は昭和 14 年末より 15 年に互り行つたもので實驗に要せし試験材の製作に協力せられし第一製鋼課及び第一鑄造課の關係者並に終始助手として多大の努力を拂はれたる江見楠雄氏に謝意を表し、又御指導並に御援助を賜りたる川上研究部長を初め齋藤大吉、西村秀雄兩先生の御厚意を謝し、且本報告の發表を許可せられたる神戸製鋼所上司各位に對し深厚なる感謝の意を表する次第である。

## 参 考 文 献

- 1) Stead, J. E.: J. Iron, Steel Inst. (1916) No. II, P. 5
  - 2) Ledebur: J. Iron, Steel Inst. (1916) No. II, P. 5
  - 3) Whiteley, J. H. and A. Brai hwaite: J. Iron, Steel Inst. (1923) No. I, P. 161
  - 4) Andrews, J. H. and J. B. Peile: J. Iron, Steel Inst. (1933) No. 2, P. 193
  - 5) Edwards, C. A. and A. Preece: J. Iron, Steel Inst. (1926) No. II, P. 359
  - 6) Wever, F. and W. Reinecken; Mitt. a. d. K. W. Inst. für Eisenforschung. 7 (1925) S. 619,
  - 7) Tones, B. & J. Morgan: Iron, St. Inst. 1939, adv. Copy
  - 7<sup>b</sup>) Cameron & Waderhose: J. Iron, St. Inst. 1939-I P. 355
  - 8) Rogers, F.: J. Iron, St. Inst. 1919, -II, P. 325
  - 10) Andrews, J. H. & H. A. Dickie: J. Iron, St. Inst. 1926, No. II, P. 359
  - 11) 本多, 山田: 鐵と鋼 13 (昭 2)
  - 12) 永澤: 鐵と鋼 19 (昭 8) P. 174
  - 13) J. W. Mellor: Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. I, P. 302~303
- 溶液 1cc 中に於ける水素ガス溶解量(cc)
- |                           |        |
|---------------------------|--------|
| $\frac{1}{2}$ N (1.8%) 鹽酸 | 0.0186 |
| $\frac{1}{2}$ N (2.4%) 硫酸 | 0.0815 |