

白點狀缺陷に関する研究(IV)

(白點發生に及ぼす酸素の影響に就て)

(昭和19年10月日本鐵鋼協會講演大會講演)

下川 義雄*

STUDIES ON THE FLAKE-LIKE DEFECTS IN STEEL

— EFFECT OF OXYGEN —

Yoshio Shimokawa

SYNOPSIS:— The results of the experiments concerning with the effect of oxygen are summarized as follows:

- (1) By the statistical method the oxygen content of steel may not relate to the appearance of flakes, because the critical oxygen value for flakeformation can not be determined as the critical hydrogen value can be.
- (2) There is also no distinct relation between the non metallic inclusion (SiO_2 and Al_2O_3) or nitrogen content in steel and the appearance of flakes statistically.
- (3) Although the oxygen-rich material (mill scale, Fe_2O_3 , MnO_2) or a little deoxydation material (Al, Fe-Ti etc) be added into the molten steel, no distinct variation on the appearance of flakes in steel can be recognized.
- (4) If the oxygen-rich material be added the hydrogen content extruded at the high temperature increase a little.
- (5) If we add Al or Fe-Ti into the molten steel more and more, the appearance of flakes weaken and then vanish. But this phenomenon is not founded on the effect of oxygen, but on the variation of chemical and mechanical properties of steel.
- (6) Then it is imagined that the effect of oxygen would be indirect, for instance, the oxygen rich part would be weak point to the other stress concerning with the flakeformation.

I. 緒言

白點發生傾向の大小に對して水素量殊に常溫放出水素量が著しい影響を有する事は第3報に於て報告した通りである。併し現在尙白點發生機構の解明が水素説を以て未だ完全に行はれ得ないため、原因を他に求め酸素が白點發生の主因ではないかとか、水素が一定量の場合には酸素が又水素と同じく白點發生に影響を及ぼすのではないかといふ事が最近問題となり、酸性熔解と鹽基性熔解の白點發生感度の差或ひは鹽基性熔解の還元期末に酸性鋼滓を添加する事によつて白點發生傾向の少い鋼が作られるといふ實驗結果を兩熔解の酸素含有量の差に歸せしめようという見解もある。兎に角白點發生に及ぼす酸素の影響は一應検討の必要があるので筆者も小鋼塊白點試験法を利用して、二の方

向から酸素の影響を吟味して見た。酸素は分析の困難さから決定的な結果を求める事が出來ず、更に實驗の方法により見ても不完全なものであるが、種々の方面から之の問題を追求した結果を報告の頁數の關係から要約して簡単に報告する。

II. 實驗結果

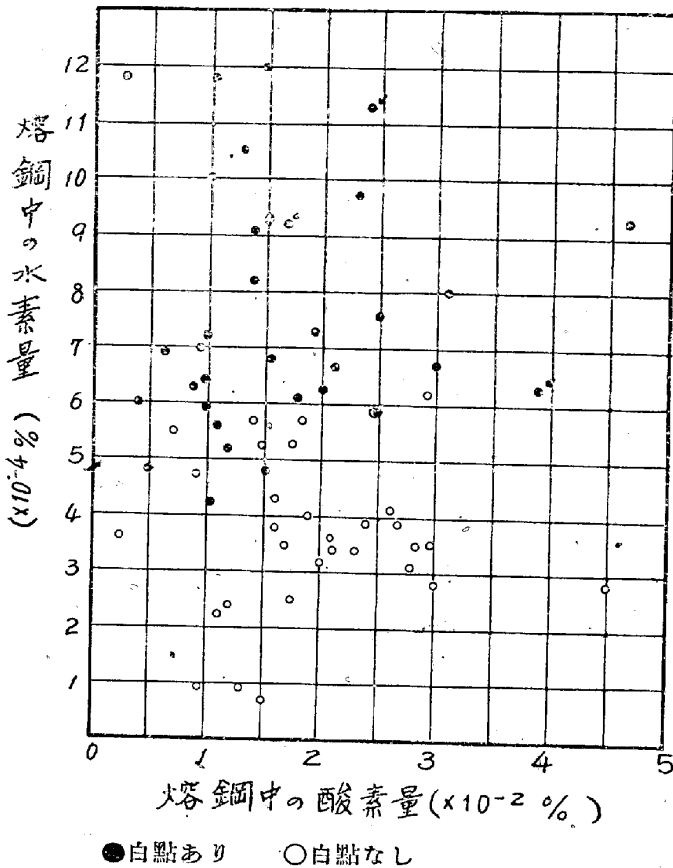
實驗結果は方法的に見て多數の普通熔解試料を統計的に整理してその影響を見た場合と特別な操作を行ひ人爲的にその影響を見ようとした場合とに二大別される。前者ではHerty法による酸素量、溫硝酸法による非金属介在物量、學振法による窒素量と白點發生率との關係を求め、後者では同一熔鋼より同時に得た2個

* 扶桑金屬工業鋼管製造所

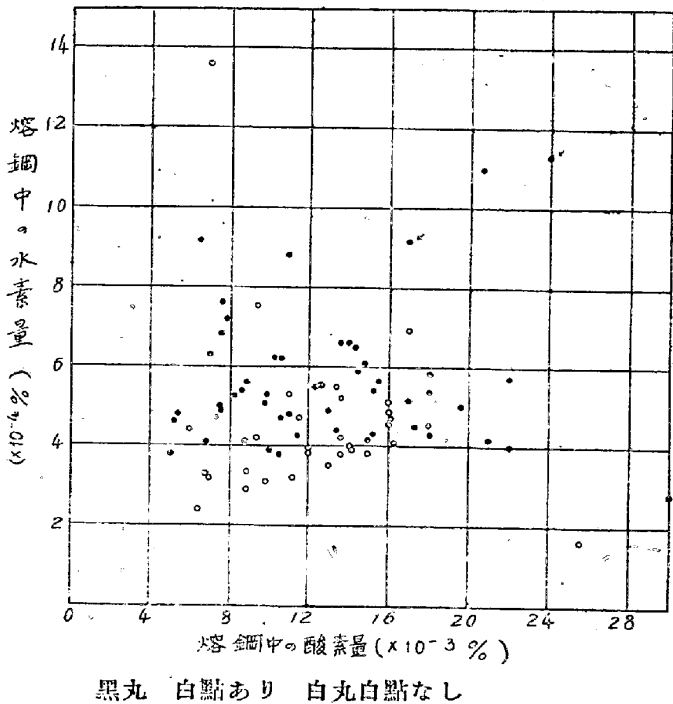
の白點試料の一方に酸素を富化せしめた場合と減少せしめた場合と兩方向より検討した。以下その結果を簡単に述べる。

(1) 熔鋼中の水素及び酸素と白點との關係

第1圖 高周波電氣爐熔解に於ける水素酸素及び白點の關係



第2圖 鹽基性電弧爐操業に於ける白點と水素及び酸素量との關係

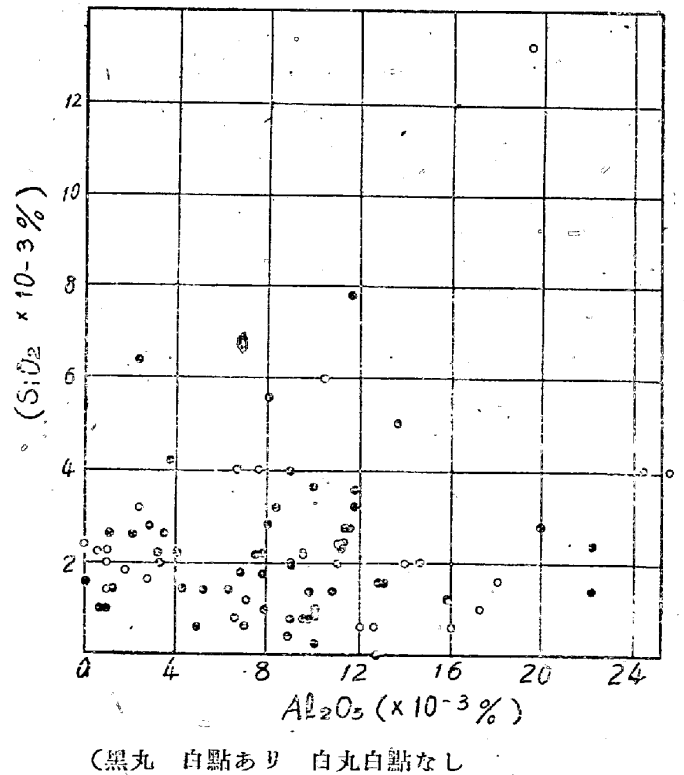


高周波電氣爐、鹽基性電弧爐、鹽基性平爐より得た試料につき白點發生と鋼中水素及び酸素量との間の關係を求めると第1圖及び第2圖の如くなる。第1圖は主として高周波爐熔解試料第2圖は電弧爐熔解試料の結果である。之等の結果より見れば酸素量と白點發生との間には水素との關係の如く比較的明瞭な臨界量は存在せず凡ゆる酸素量に對して白點が發生してゐる。但し全般的に酸素量の高い場合には水素量が低く水素量が高い場合には酸素量は低い。併し酸素量が臨界水素量に影響を及ぼしてゐるとは考へられない。換言すれば酸素が高くなれば水素が低くて白點發生傾向が大きくなるといふ傾向は本實驗の結果では全く認められない。結局酸素の影響は水素の如く白點發生に對し直接的なものでは無いと考へられる。

(2) 鋼中の非金屬介在物と白點との關係

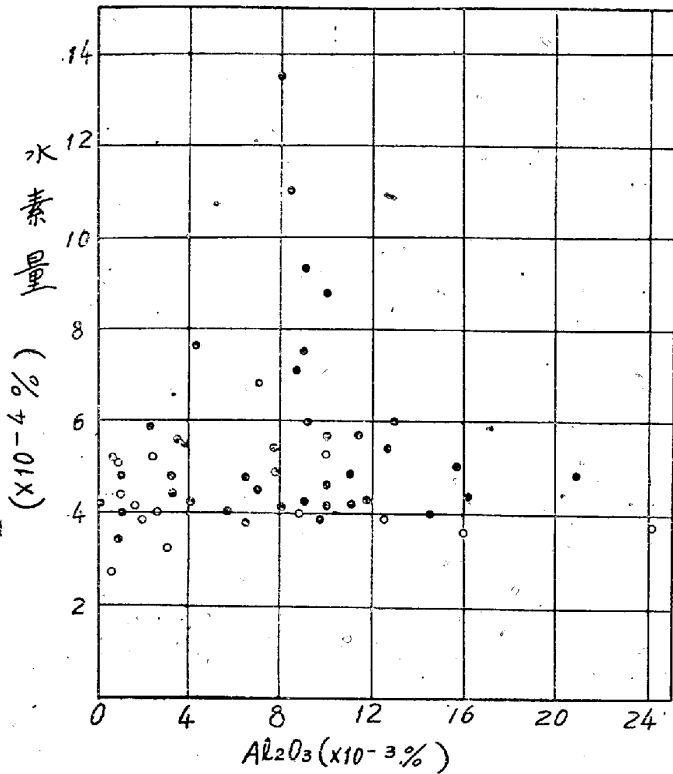
前節では主として鋼中に遊離状態で存在する酸素量を問題とした。併し間接的影響として非金屬介在物の影響を考慮する必要がある。但し溫硝酸法では最も問題と考へられる FeO, MnO の分析が不可能故結果は單に參考程度とも考へられる。

第3圖 非金屬介在物と白點との關係



同時に同一熔鋼より採取した白點試料と非金屬介在物試料との關係を圖示すれば第3圖第4圖の通りであつて第3圖は SiO₂, Al₂O₃ 介在物と白點との關係第4圖は Al₂O₃ と水素と白點との關係を示す。之の結果より見ると SiO₂, Al₂O₃ 介在物と白點發生との間

第4圖 Al_2O_3 介在物と水素と白點との關係



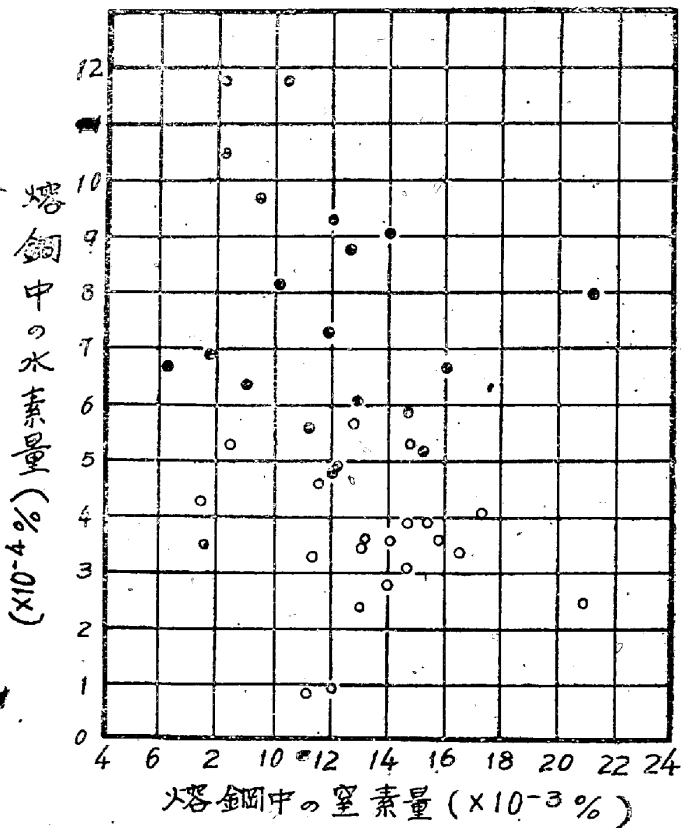
(黒丸白點あり 白丸白點なし)

には餘り明瞭な關係は得られない。

(3) 白點發生と熔鋼中の窒素量との關係

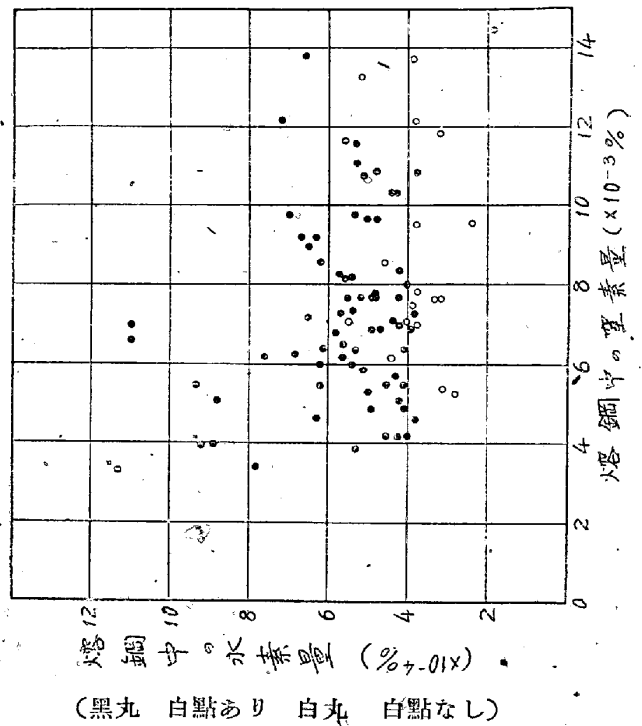
第1, 2節と同様な關係を窒素に對して求めた結果。

第5圖 高周波電爐鋼に於る水素, 窒素量と白點との關係



(黒丸 白點なし 白丸白點なし)

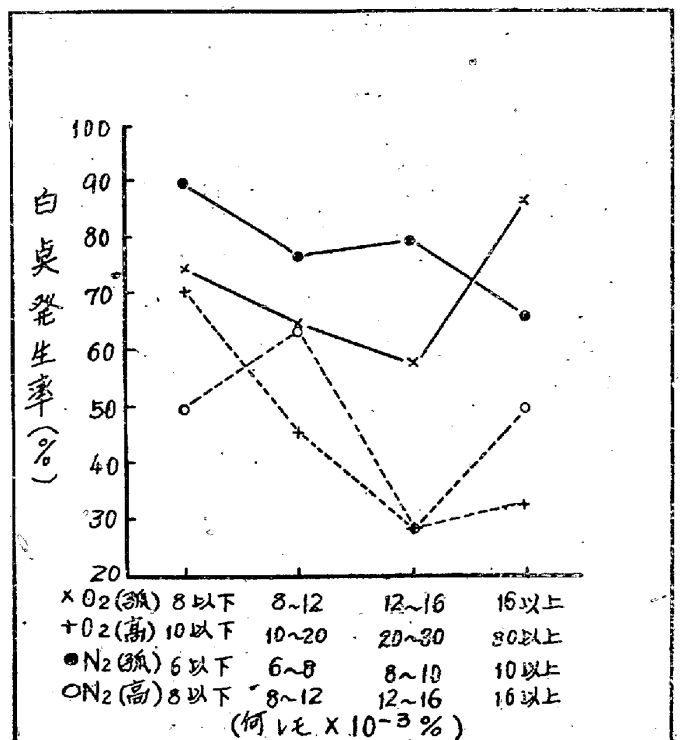
第6圖 鹽基性電弧爐熔解に於る水素と窒素と白點との關係



が第5圖 第6圖であつて第5圖は高周波電氣爐試料第6圖は鹽基性電弧爐試料の結果である。これより酸素同様窒素にも臨界窒素量は存在しない。併し窒素量の低い場合に熔鋼中に水素量の高いものが多いと言ふ傾向は認められる。

結局鋼中に熔解する瓦斯の相互溶解度は互に相關聯し、熔鋼中の溶解水素量は他の瓦斯、即ち酸素、窒素

第7圖 白點發生率に及ぼす酸素及び窒素の影響



第 1 表

記 號	C%	Mn%	Cr%	O ₂ %	* 添加物	白 點 狀 況		兩者ノ比較	
						水冷直後焼純**	放置時間 (時)		
A296W Fe	0.47	1.14	0.60	0.011 0.020	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	98 98	アリ (猛烈) アリ (猛烈)	大差ナシ
A297W Fe	0.51	1.14	0.77	0.013 0.023	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	123 123	アリ (主トシ テ中央)	同
A298W Fe	0.45	1.11	0.77	0.011 0.034	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	115 115	アリ アリ	同
A300W Fe	0.47	1.06	0.76	0.007 0.014	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	117 117	アリ アリ	同
A301W Fe	0.51	1.18	0.83	0.012 0.031	— Fe ₂ O ₃	シア ナシ(破不)	122 122	ナリ(相當多シ) アリ(相當多シ)	同
A302W Fe	0.53	1.03	0.71	0.018 0.028	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	116 116	アリ(相當多シ) アリ(相當多シ)	同
A303W Fe	0.47	1.03	0.70	0.009 0.021	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	122 122	アリ アリ	Fe 成分多シ
A304W Fe	0.44	1.08	0.61	0.011 0.071	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ(破不)	121 121	アリ(猛烈) アリ(相當多シ)	Wノ方稍多シ
A305W Fe	0.45	0.85	0.71	0.012 0.074	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ(破不)	120 120	アリ アリ	Fe 稍多シ
A306W Fe	0.58	1.19	0.73	—	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ(破不)	123 123	アリ アリ	大差ナシ
A307W Fe	0.48	1.11	0.57	0.017 0.047	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ(破不)	121 121	アリ(相當多シ) アリ(相當多シ)	同
A308W Fe	0.45	0.98	0.63	0.009 0.027	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	126 126	アリ(相當多シ) アリ(相當多シ)	同
A309W Fe	0.57	1.03	0.67	—	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ(破不)	122 122	アリ アリ	Wノ方稍多シ
A310W Fe	0.48	1.02	0.62	0.011 0.016	— Fe ₂ O ₃	ナシ ナシ	122 122	アリ(相當多シ) アリ(相當多シ)	大差ナシ
A311W Mn	0.47	1.02	0.68	0.010 0.010	— MnO ₂	ナシ ナシ	122 122	アリ(相當多シ) アリ(相當多シ)	同
A312W Mn	0.46	1.24	0.79	0.007 0.012	— MnO ₂	ナシ ナシ	123 123	アリ(猛烈) アリ(相當多シ)	同
A313W Mn	0.54	1.01	0.78	0.016 0.025	— MnO ₂	ナシ ナシ	124 124	アリ(相當多シ) アリ(相當猛烈)	同
A314W Mn	0.52	1.06	0.75	—	— MnO ₂	ナシ ナシ	122 122	アリ(僅) アリ(僅)	同
A315W Mn	0.46	1.17	0.91	0.013 0.042	— MnO ₂	ナシ ナシ	115 115	アリ(猛烈) アリ(猛烈)	同

* Fe₂O₃ ハ 100g, MnO₂ ハ 50g ヲ投入セルモ極ク一部ヨリ入ラズ大部分ハ鑛滓化シタ

** ナシ (破不) ハ白點ハ破面ニ存在セズ然シ破面ハ白點或ハ氣泡ノアルガ如キ汚ナイ破面ヲ示スモノデアル

等の溶解量が増せば必然的に減少する故酸素或ひは窒素の溶解量の増加は一般に見れば白點發生傾向を減ずるとは云へ増加するとは考へられない。事實前圖の結果を整理して白點發生率と熔鋼中の酸素及び窒素量との關係を求めて見ると第7圖の如く大體に於て之の傾向が認められる。

(4) 白點發生に及ぼす酸素添加の影響

前報に報告した如く鋼中に酸素を添加した實驗では常溫放出水素量には著しい影響は無く唯高温抽出水素量を多少増加せしめる事を知つたが白點發生に及ぼす影響を更に精しく檢べる爲め方法的には不十分ではあるが同一熔鋼より同時に2個の試料を作り一方に豫め

700°C の爐中で2時間豫熱し水分を除去した酸化鐵及び二酸化滿俺を添加し、他の一方法はそのまゝ鑄造して兩者の白點發生傾向を比較した。熔鋼に沸騰を起させる事は白點發生傾向を減ずる故杓中の完全脱酸の熔鋼に酸化鐵を粉末にして加へ之れを石英棒で攪拌し鑄型中に注入した。之等の試料は表面で僅かに沸騰し注入後僅かに中央部がふくれあがる程度であつた。そして之の兩試料は通常の白點試験を行つた。その結果は第1表に一括して示したが之等の結果を全體的に見ると酸素添加によつて白點發生傾向が著しく變化したとは考へられない。唯酸素添加により未壓着氣泡を生じた場合には白點發生傾向が幾分減じ、一應壓着十分と

考へられるものが幾分白點發生傾向を多少増すのではないかと全般的に考へられる。併しその程度は何れも大したものでは無い。

(5) 白點發生に及ぼす Al, Ti, V の影響

前節では熔鋼中に酸素を添加した場合の影響を吟味した。本節に於ては逆に強力な脱酸剤である Al, Ti, V を添加し遊離酸素の減少が白點發生に如何なる影響を有するか又之等の元素が多量に添加された場合の影響

第 2 表

記 號	C %	Mn%	Cr%	Al%	Al添加量(g)	放置時間(時)	白 點 狀 況	
							白 點 發 生 程 度	兩 者 ノ 比 較
A 193-W	0.49	1.19	0.69	—	—	143	アリ (猛烈)	大差ナシ
-AW				0.17	5	143	アリ (猛烈)	
A 194-W	0.44	1.19	0.73	—	—	123	アリ (猛烈)	同
-AW				0.13	5	123	アリ (猛烈)	
A 195-W	0.47	1.16	0.60	—	—	118	アリ (相當多シ)	同
-AW				0.21	10	118	アリ (相當多シ)	
A 196-W	0.44	1.12	0.51	—	—	164	アリ (相當多シ)	同
-AW				0.30	10	164	アリ (相當多シ)	
A 197-W	0.46	1.05	0.53	—	—	119	アリ (相當多シ)	AW稍少シ
-AW				0.21	20	119	アリ (稍軽度)	
A 198-W	0.47	1.00	0.59	—	—	122	アリ (相當多シ)	同
-AW				0.54	20	122	アリ (稍軽度)	
A 200-W	0.47	1.18	0.59	—	—	114	アリ (猛烈)	AW可成リ少シ
-AW				0.96	50	114	アリ (軽度)	
A 201-W	0.43	0.93	0.69	—	—	121	アリ (軽度)	同
-AW				1.14	50	121	アリ (極メテ僅)	
A 210-W	0.33	1.04	0.72	—	—	120	アリ (相當多シ)	AWニハ白點發生セズ
-AW				1.70	100	120	ナシ	
A 211-W	0.49	1.30	0.58	—	—	118	アリ (僅カ)	同
-AW				2.56	100	118	ナシ	
A 286-W	0.57	0.86	0.51	—	—	120	アリ (軽度)	同
-AW				2.61	100	120	ナシ	
A 287-W	0.54	0.96	0.59	—	—	124	アリ (相當多シ)	同
-AW				3.00	100	124	ナシ	

第 3 表

記 號	C %	Mn%	Cr%	Ti%	Fe-Ti添加量(g)	放置時間(時間)	白 點 狀 況	
							發 生 ノ 程 度	兩 者 ノ 比 較
A 202-W	0.46	1.67	0.78	—	—	123	アリ (猛烈)	大差ナシ
-TW				0.10	30	123	アリ (猛烈)	
A 204-W	0.47	1.12	0.65	—	—	123	アリ (相當多シ)	同
-TW				0.13	60	123	アリ (相當多シ)	
A 316-W	0.50	1.58	0.96	—	—	120	アリ (猛烈)	TW稍少ナキモ大差ナシ
-TW				0.14	100	120	アリ (猛烈)	
A 317-W	0.47	1.30	0.88	—	—	120	アリ (猛烈)	TW稍少シ
-TW				0.53	200	120	アリ (相當)	
A 318-W	0.56	1.27	0.98	—	—	124	アリ (相當多シ)	TW可成リ少シ
-TW				0.56	200	124	アリ (僅)	

第 4 表

記 號	C %	Mn%	Cr%	V %	Fe-V添加量(g)	放置時間(時間)	白 點 狀 況	
							發 生 ノ 程 度	兩 者 ノ 比 較
A 203-W	0.45	1.04	0.61	—	—	122	アリ (軽度)	大差ナシ
-V				1.02	30	122	アリ (軽度)	
A 205-W	0.57	0.97	0.75	—	—	118	アリ (相當多シ)	大差ナキモV幾分少シ
-V				0.50	50	118	アリ (相當多シ)	
A 206-W	0.45	0.92	1.05	—	—	123	アリ (軽度)	大差ナシ
-V				0.81	50	123	アリ (軽度)	

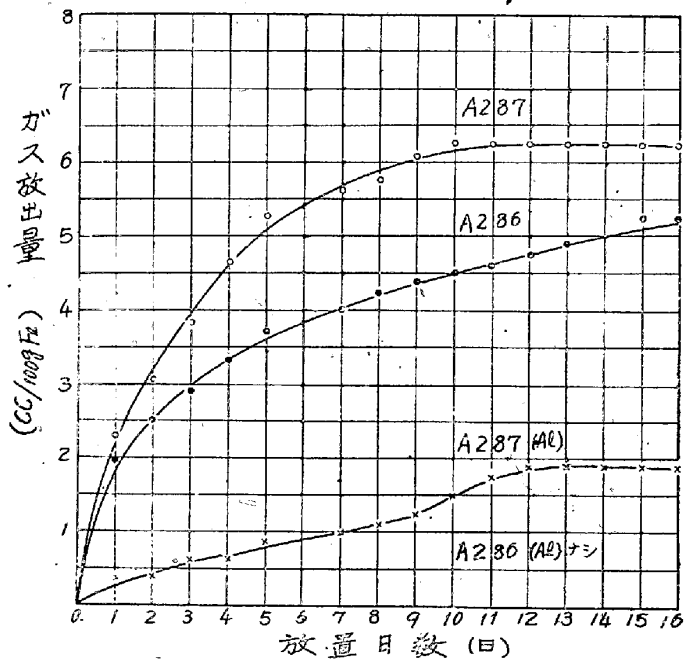
響について吟味した。方法は前節と同じく一方の把柄中に Al, Fe-Ti, Fe-V 等を適量添加して添加しなかつたものとを比較した。Al 添加の結果は第 2 表に, Ti 添加の結果は第 3 表に, V 添加の結果は第 4 表に示した。

之等の表を一見して明らかな如く, Al, Ti, V 等何れも遊離酸素を減少せしめる程度の少量の添加では白點發生傾向に全然影響はないが, Al, Ti はその添加量を増せば白點發生傾向を減じ, Al を多量に添加すれば A211, A286, A287 の如く白點は發生しなくなる。之れは Al が常溫放出水素量に影響を與へるからであつて第 8 圖に示した常溫で放出されるガス量よりも明

第 5 表

記 號	C %	Mn %	Cr %	Al %	常溫放出 水素量 cc/100 grFe	高温抽出 水素量 cc/100 grFe	白點狀況
A286-W	0.57	0.86	0.51	—	3.7	0.7	アリ (輕度)
-AW				2.61	0	3.4	ナシ
A287-W	0.54	0.96	0.52	—	4.7	1.4	アリ (相 當多シ)
-AW				3.00	1.2	3.6	ナシ

第 8 圖 常溫に於るガス放出に及ぼす Al の影響



らかである。A286, A287 の常溫放出水素量と高温抽出水素量は夫々第 5 表の通りである。之れより Al の添加により常溫放出水素量の大部分は鋼中に固定されその爲め白點が發生しなくなることが判る。Ti 添加の場合も同様であるが Fe-Al, Fe-Ti 平衡状態圖より, Al, Ti の大量添加は之等の成分の鋼を γ ループ外に移動せしめ變態點を消失せしめる事になつてこの點でも白點發生傾向を減ずる。

以上の結果より判断すれば Al, Ti, V 等の脱酸元素は何れも鋼中の遊離酸素を減少させる程度の少量添加では影響無く, ガス放出, 變態等鋼の諸性質に變化を生ずる程度迄添加されて始めて白點發生傾向を減ずるに到るものと見なければならぬ。

III. 結果の考察

以上の實驗は水素説で説明し難い事實に對し白點發生に酸素が又大きな影響を與へるのではないかといふ最近の學説を吟味する目的で行つたものであるが實驗方法の點から見ても極めて不備であり且その主たるべき酸素の分析値が十分正確な値が得られないので結果の考察も又不完全ならざるを得ない事は誠に残念である。實際には酸素は水素窒素と同様凡ゆる鋼に或程度含有されてゐるからその量の限界が問題となるわけであるが上述の結果よりは斯様な臨界酸素量の存在は認められない。又 SiO_2 , Al_2O_3 介在物も白點發生に影響があるとは考へられず, 若し多少なりとも影響があるとすれば酸素を添加した白點試料が外見上完全に氣泡の壓着したと考へられる場合だけである。それ故若し酸素が白點發生に影響するとすれば如何なる程度のものであるかを考察して見たい。

前報の考察で述べた如く常溫放置中發生して來る白點の應力源としては過飽和水素の發生壓が, 問題となるが, 斯る應力源としての酸素の役割は酸素の擴散能が水素に比して著しく小さい點より見て直接的であるとは思はれない, 勿論過飽和酸素は CO , CO_2 , H_2O , O_2 として或程度の發生壓は持つ筈であるが擴散速度の點から見て水素に比して第二義的としか考へられぬ。

從つて酸素の白點發生に及ぼす影響は酸素自身が白點發生の際の應力源として直接寄與を與へると考へるよりも, 凝固途上に發生した小氣泡の存在, 或ひは鍛壓の際の壓着氣泡, 酸素或は非金屬介在物の偏折等による鋼中脆弱部の發生等が直接應力の作動點として作用し白點の生成を助長すると考へた方が妥當ではないかと思はれる。何れにせよ白點發生に對する酸素の作用は第二義的であり白點發生機構に關する現在の諸説の不備を一概に酸素の影響に歸する事は危険と云ふべく酸素の影響は水素との相互溶解度の關係から見て寧ろ白點防止の意味に於て脱酸の限度を如何にすべきかと云ふ立場より重視すべきではないかと考へる。

IV. 結語

本報は最近問題となつてゐる白點發生に及ぼす酸素の影響を検討する目的で行つた諸實驗結果の概要を集

録したものであるが、實驗結果からは酸素の白點發生に對する役割は大したものでは無いといふ結果が得られた。併し實驗の不備不完全より十分な検討が行ひ得なかつた事は誠に残念であり更に實驗方法の改良によ

り訂正さるべき點もあると思ふが現在の結果を取纏めて報告する次第である。

(昭. 21. 12 月寄稿)

熱間工具鋼の研究(I)

(熱間工具鋼(DC)に於ける炭素の影響に就て)

(昭和22年10月秋季講演大會講演)

小柴定雄* 永島祐雄*

STUDY ON THE TOOL STEEL FOR HOT WORKING (I)

Sadao Koshiba & Sukeo Nagashima

Synopsis:—

Tool steel for hot work such as drawing of copper, brass and aluminium pipes or angles, i. e., "DC" hitherto made in Yasugi Works of Hitachi, Ltd. are composed from 0.2~0.3% C, 2~2.5% Cr, 9~11% W, 0.3~0.5% V. A series of experiments has been carried out to study the effect of carbon on this steel, i. e. transformation point, hardness and impact value in room temperature and high temperature, changes of hardness due to repeated heating and cooling, microstructure of sample steel subjected to different heat treatments were measured.

As the results of this experiments, self hardening property, quenching and tempering hardness, and hot hardness increases as the carbon, but impact value in the temperature between 20~750°C decreases.

I. 緒言

以前當社で造つてゐた熱間工具鋼 DC は C 0.2~0.3%, Cr 2~2.5%, W 9~11%, V 0.3~0.5% の高 W~Cr-V 鋼にして熱間に於ける機械的性質特に硬度及び耐摩耗性大なる爲銅、眞鍮、アルミニウム合金等の壓搾引出加工業に最も適してゐるものである。而してこの鋼種の熱處理による諸性質の變化に就ては既に菊田博士¹⁾及び著者等²⁾の詳細な研究がある。即ち著者等は先に當所考案の熱間硬度計を用ひ、その高温に於ける硬度を測定し、熱間に於ける衝撃値と関連し、この鋼種の熱間工具鋼としての優秀なる性質を具有することを確めた。尙歐米諸國に於てもこれに類した熱間工具鋼を實地使用してゐる^{3,4,5,6)}。然し乍らこの種鋼種の各元素個々の影響に就ては未だ何等研究の發表を見ない。しかもこの鋼種の適當な組成に就ては何等明らかでない。それ故著者等は數年前基礎的研究として前述と同様の方法により DC 鋼の各元素個々の影響を究明し、又 Mn 及び Co の効果をも確め、最も適當な組

を明らかにした。

本報告は先づその炭素の影響に就ての結果である。

II. 試料

本研究の試料は 35 KVA 高周波誘導電氣爐により

第 1 表

試料		C	Cr	W	V
分類	符號				
A	D 1	0.19	2.45	9.87	0.28
	2	0.25	2.41	9.84	0.31
	3	0.30	2.50	9.96	0.30
	4	0.35	2.49	9.49	0.30
	5	0.39	2.55	9.28	0.28
	6	0.46	2.55	9.32	0.33
B	D 7	0.21	2.43	9.89	0.37
	8	0.30	2.51	9.87	0.37
C	D 9	0.34	2.52	11.77	0.39
	10	0.39	2.51	11.59	0.40
	11	0.46	2.51	11.55	0.35

* 日立製作所安來工場