

鑄鋼に關する研究 (I)

(高温に於ける各種性質並びにオーステナイト粒度に關する二、三の實驗)

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

前川 靜 彌*・山下 健**

STUDY ON THE CAST STEEL (I)

Shizuya Maekawa, Dr. Sci., & Takeshi Yamashita

synopsis:

Studies were made on the various properties at high temperature, and austenite grain size of 0.1~0.9% C steel. The results obtained were as follows:—

(1) Hypo- and hyper-eutectoid steel showed lower tensile strength than eutectoid steel at any temperature, and the tensile strength increased with increase of the carbon content up to 0.9% C. Therefore, high carbon steel was superior in thermal tensile strength.

(2) The creep limit increased in proportion to the carbon content, and decreased with rise of the temperature. Therefore, high carbon steel was harder to deform and fracture than low carbon steel at high temperature.

(3) Evident difference was not found in the resistance to scaling, but 0.5% carbon steel was better than 0.15% carbon steel.

(4) Slight inclusion of special elements originated from raw materials (Cr, Ni, Mo, etc) improved the above properties of as cast steel of the same carbon content.

(5) The austenite grain size was large and disproportional.

(6) The grain-refinement from α to γ by heating was small.

(7) The austenite grain size became large by over-heating, but it was refined by the grain refining treatment.

(8) A test piece on which austenite grain refining treatment was applied by perfect homogenizing showed the best impact value.

I. 緒 言

耐熱用鑄鋼材に關しては古くから研究され、特に最近に於ては種々の特殊元素を配合した優秀品が多数發表されている。茲では主として焼鈍箱の如く繰返し加熱を受け一般に消耗品として取扱われる 0.1~0.9% C の普通鑄鋼並びに通常スクラップから混入される微量の特殊元素を含有する鑄鋼に就て高温に於ける各種性質とこれ等鑄鋼材が繰返し加熱又は材質改善を目的として行われる熱處理過程に於けるオーステナイト粒度の變化等に就いて行つた二、三の實驗結果を報告する。

II. 試料調製並びに實驗要領

第 1 表に示す要領により廣範圍な C 量に就いて試料を調製し供試料とした。

II. 實驗結果

(1) 常溫に於ける機械的性質

他の成分のほゞ一定なものに就て炭素量と機械的性質との關係を第 1 圖 a 及び b に示す。

圖より明らかなる如く鍛鋼材に比してその絶対値は低いが各材力間の關係は何れもこれと殆んど同様の傾向を示し、C 量の増加と共に抗張力、降伏點、硬度等は増加するが伸、絞及び衝撃値は減少する。

(2) 高温に於ける機械的性質

i) 抗張力と C 量との關係

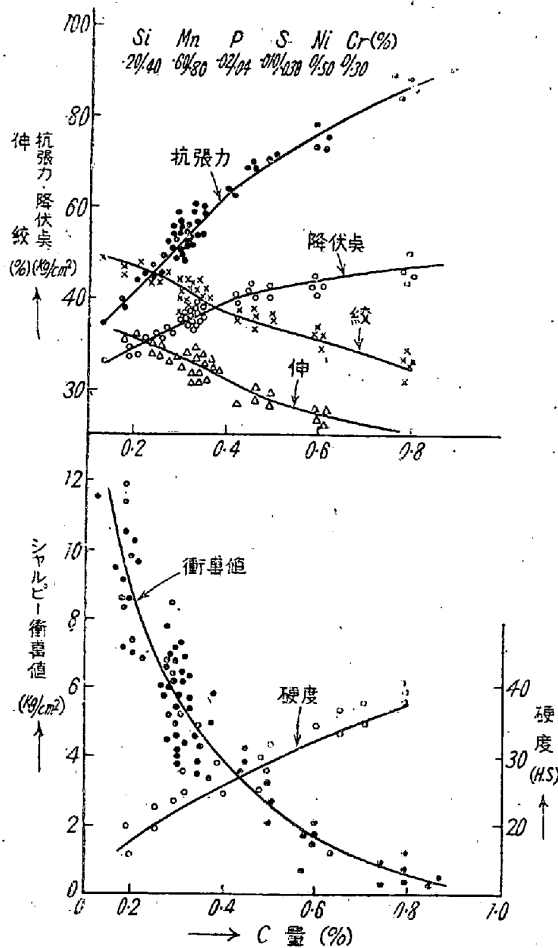
これ等の關係を第 2 圖に示す。

* 株式會社日本製鋼所室蘭製作所研究部 理博

**

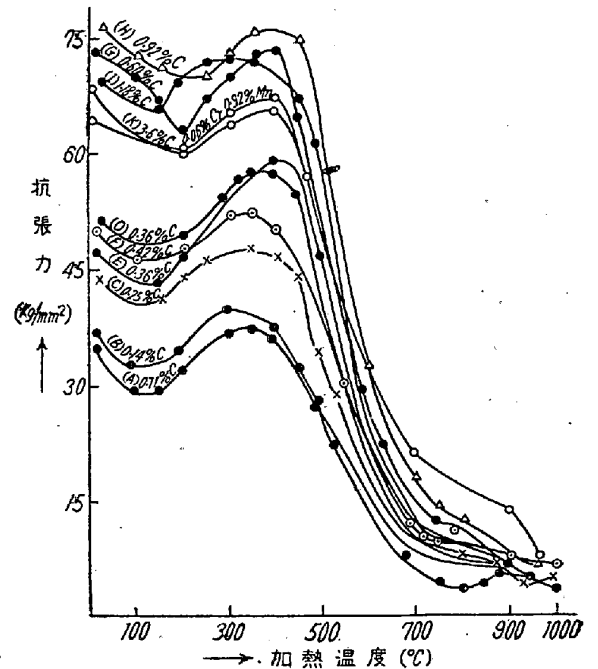
第1表 試料調製並びに實驗要領

區分	準備並びに要領
熔解爐	實驗室では木炭抵抗電氣爐, 約 4kg 熔製 現場では 6 越エール電弧爐及び 35 越鹽基性平爐による。
目標成分	C% 0.16~1.10 Si% 0.20~0.40 Mn% 0.60~0.80 P% <0.04 S% <0.04 その他 Cr, Mo, Ni 等を 0.9% 以下加えた。
供試材の寸法及び鑄型の條件	約 4kg のキールブロック (肉厚 25 耗) 又は製品の湯道並びに押湯部から採取す。 鑄型は乾燥砂型を使用す。
試驗桿の寸法	各試驗桿は J. E. S. に準ず。
熱處理爐	熱處理爐は 950°C まで加熱のものはニクロム線マツフル爐 950°C 以上はエレマ爐を使用す。

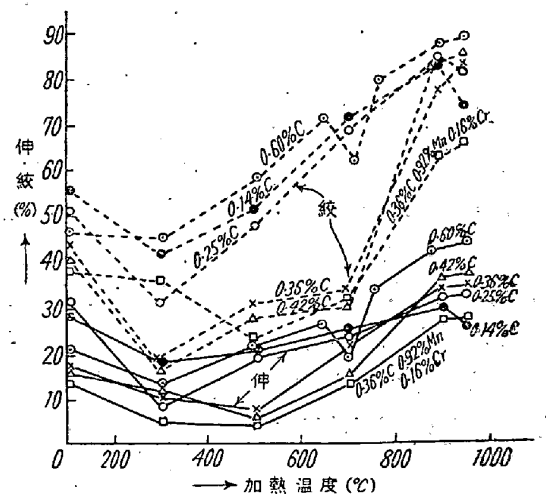


第1圖 C量と機械的性質との關係

300°C~400°C 附近に起る抗張力の増加は青熱脆性を示すもので、その傾向はC量の低いものが稍々大であり且つ 0.8~0.9% C のものが最高値を示している。又 400~800°C までは例外なく抗張力は低下し 700°C 位では大部分が 5~12 kg/mm² であり、低炭素のものは、900°C 前後で僅かに増加しているがこれは 0.5% C 以下に起る A₁ 變態によるものと考えられる。従つて熱間抗張力は高炭素の方が優れ、又同一炭素量でも 0.7% Cr



第2圖 高温に於ける抗張力とC量との關係



第3圖 高温に於ける伸及び絞とC量との關係

0.96% Mn を含有するものの方が遙かに高い。

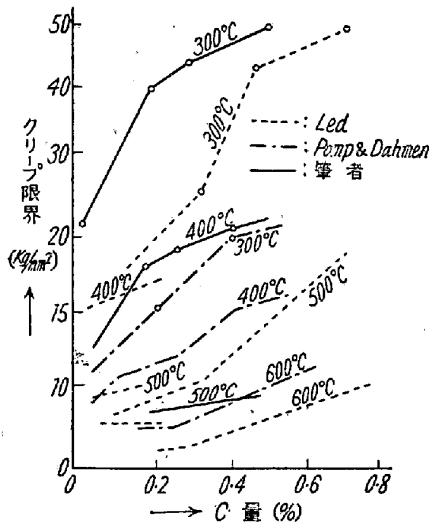
ii) 伸及び絞とC量との關係

材料の變形能を現わす性質として伸び絞は重要な因子となるが高温に於けるこれ等の關係を一括して第3圖に示す。

300°C 附近は常溫より小となり、大體 800~900°C 附近で最大となるが 0.5% C 以下の場合 900°C 附近に於て抗張力の増加する特異な範圍は再び低下し、その程度は低炭素のもの程大である。又 0.5% C 以上に於ては 650°C 附近にも二次脆性があり、900°C 以上では温度の上昇と共に大となつて来る。従つて高温に於ける變形性の點から見ればC量は 0.5% 以下が適當である。

iii) クリープ限界とC量との關係

C量とクリープとの關係は第4圖に示す如く測定者*



第4圖 クリープ限界とC量との關係

によつて多少異なるが大體に於て傾向は一致しC量に比例して増加し温度の上昇に伴つて減少するが高炭素程變形破壊し難いことになる。

iv) 耐燒蝕性とC量との關係

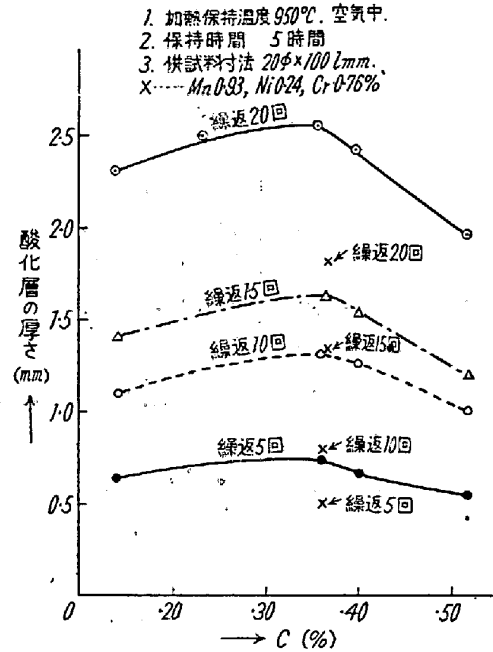
900°C 及び 950°C に於て繰返加熱によるC量と耐酸化性との關係を第5圖に示す。

耐酸化性とC量との間には著しい差異はないが 0.15% C 以下のものは 0.3% 附近のものに比して稍々良好で 0.5% 附近のものは更に酸化量が少い。又同一C量でも、Cr, Mn 等を含有せるものは酸化量に相當の差異を生ずるがこれは選擇酸化によるものである。

v) 高温性質に及ぼす微量特殊元素の影響

通常スラップから混入される程度の微量特殊元素が

* Lea, Pomp and Dahmen, 清水篤磨: 機械學會誌 第 36 卷第 200 號



第5圖 繰返加熱によるC量と酸化量との比較

熱間の各種性質に及ぼす影響の一例を第2表に示す。

同一炭素量に於て Ni, Cr, Mo 等が單獨又は共存した場合は混入せざるものに比して高温抗張力 5~15%, 耐酸化性が 20% 前後改善されている。勿論耐熱合金の見地から當然の事ではあるが、この種鑄鋼の材質選定に當り考慮されるべきである。

(3) 實驗結果の概括

以上炭素鑄鋼の熱間に於ける性質に就て概述したがこれ等の結果から 0.2% C 及び 0.4% C に Mn, Ni, Cr 等が微量混入したものと實測値の平均を概括し第3表に示す。

即ち 0.4% 附近のものは 0.2% のものより高温に於ける性質が優れている。又鑄造性並びに加工性の點から低炭素並びに高炭素のものは望ましくなく焼鈍組織の儘で繰返加熱を受けるものには炭素量 0.4% 前後が適當と考えられる。尙微量混入する特殊元素は鑄造状態の性質を熱間に於て保有せしめるに役立つ特に Cr は効果がある。

IV. 鑄鋼のオーステナイト粒度に關する

二, 三の實驗

以上の如く鑄鋼が繰返し加熱を受けた場合又特殊鑄鋼の材質改善を目的として種々の熱處理を施した場合にオーステナイト粒度が如何に變化するかは重要な問題であるが従來これ等に關しては鍛鋼の場合より類推していた。筆者等は目下鑄鋼のオーステナイト粒度に關して基礎的實驗を進めているが鑄鋼の熱處理を合理的に施す爲

第2表 微量特殊元素の影響

區分	混入量 (%)	抗張力 (kg/mm ²)		伸 (%)	絞 (%)	スケール層の厚 (mm) (950°C × 5h)		
		300°C	950°C	950°C	950°C	6回	10回	
炭素量 (%) 0.36~0.40 の場合	微量元素 含まず	Si 0.25~0.42 Mn 0.50~0.74 P 0.005~0.025 S 0.005~0.012	65	7	46	84	0.72	1.26
	Cr	0.30 0.80	65.5 74	7.5 12	36 30	77 68	0.70 0.44	1.0 0.82
	Ni	0.30 0.80	65.2 68.2	7 8.7	44 34	78 69	0.64 0.55	0.98 0.62
	Mo	0.05 0.20	65.5 74.0	7 9	44 40	76 76	0.70 0.70	1.24 1.27
	Mn~Cr	Mn 0.90 Cr 0.76	76	12	28	62	0.50	0.82
	Ni~Cr	Ni 0.68 Cr 0.40	72	10.8	30	68	0.49	0.74

第3表 實驗結果の概括

各種性質	處理條件	C 0.2% 前後	C 0.4% 前後	C 0.4% 前後に Mn, Cr 微量含有
抗張力 (kg/mm ²)	950°C	3.7	6.3	7.4
伸 (%)	同上	29	36	29
絞 (%)	同上	80	84	65
クリープ限界	500°C	6.0	8.5	10.7
耐酸化性 (スケール層の原さmm)	950°C 繰返20回	2.49	2.40	1.8
その他	鑄造性 熔接性	1560°C 電弧	稍々難 良	良 良

に鑄造状態の結晶粒度を知ることは極めて必要なので先づ凝固と變態によつて生ずるオーステナイト粒度を比較し併せて脱炭法の影響に就いて實驗した。

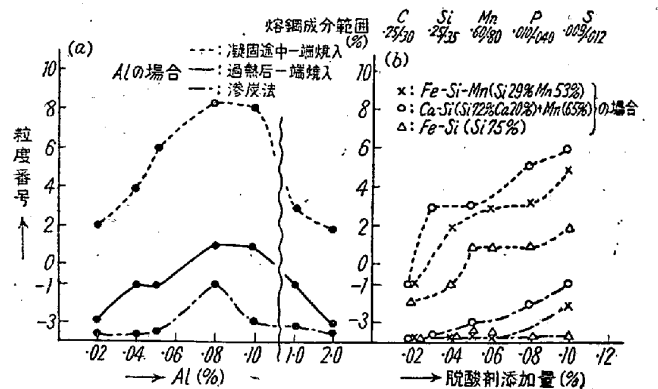
これ等の結果について述べる。

(1) 實驗結果

オーステナイト粒度の顯出には Tamman による結晶粒の不可逆性を利用して凝固途中の粒度を捕へ且つ A₁ 變態の過熱と凝固温度附近迄再加熱せる場合の粒度と普通滲炭法による場合とを比較した。學振標準滲炭法以外は CO ガス滲炭法に據り一端焼法を用いた。CO ガスは蟻酸と硫酸とより生成しこれを洗滌して使用し又加熱中の脱炭並びに CO ガスの爆發防止に N₂ を用いた。

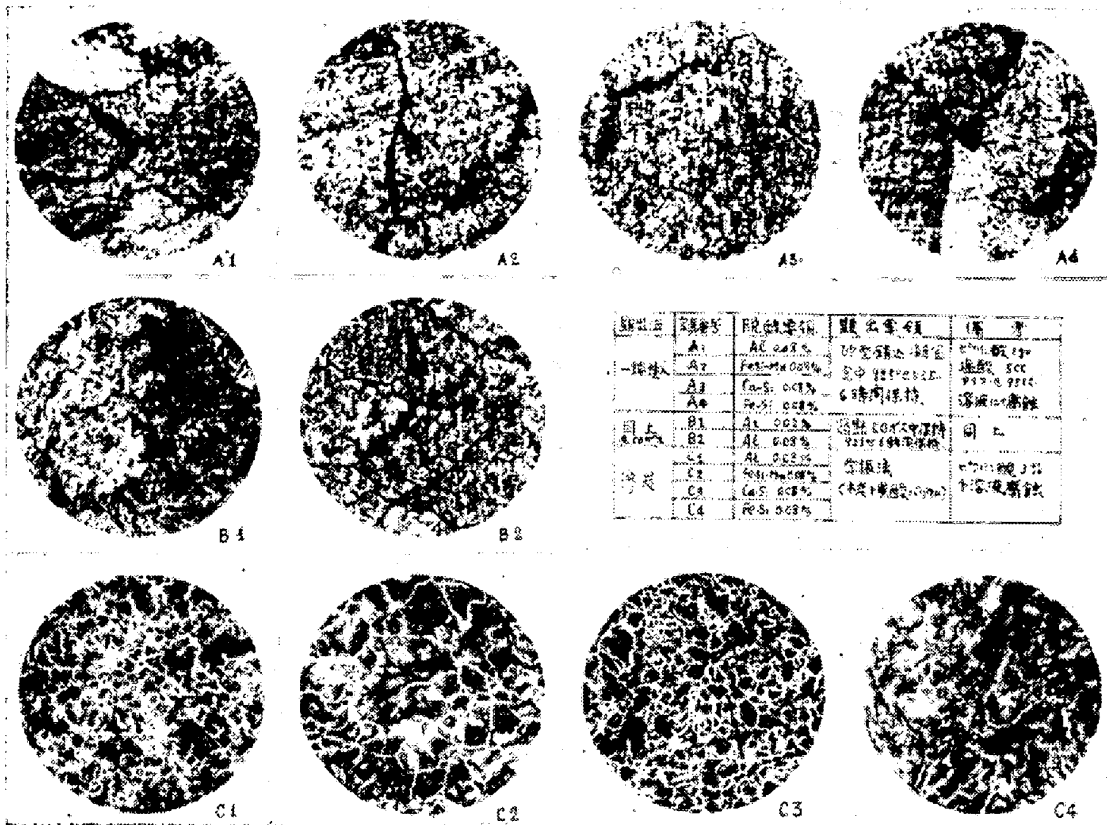
i) 凝固と變態によつて生ずるオーステナイト粒度並びに脱炭法の影響

以上の顯出法により比較實驗の結果を第6圖 (a) (b) 並びに寫眞 (1) に示す。



第6圖 凝固と變態によつて生ずるオーステナイト粒度の比較並びに脱炭法の影響

即ち本圖から凝固によつて生じた粒度は變態によるものより極めて粗大で粒度番号零以下であり且つ脱炭法の影響を受けない。又 α→γ 變態を行わしめたものは細化されるが凝固温度附近まで上昇せしめたものは凝固によつて生じた粒度に近く、更に α→γ 變態を行わしめた



試料名	脱酸剤	脱酸条件	脱酸率	備考
一脱酸	A1	Al 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	A2	Fe-Si 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	A3	Ca-Si 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	A4	Fe-Si 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
同上	B1	Al 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	B2	Al 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
再脱酸	C1	Al 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	C2	Ca-Si 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	C3	Ca-Si 0.03%	0.95%	1000°C 2hr
	C4	Fe-Si 0.03%	0.95%	1000°C 2hr

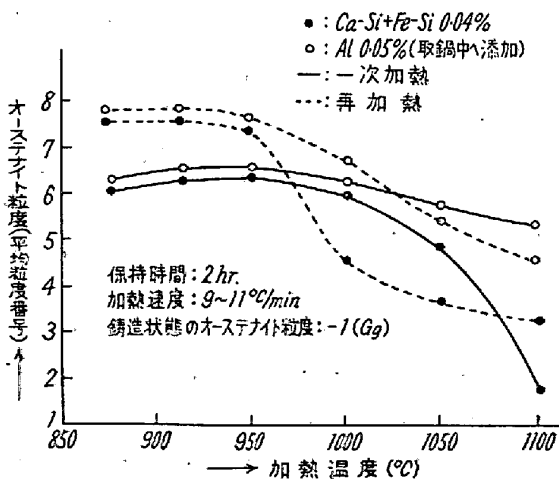
写真(1)

もので Al を使用した場合によく細化し 0.1% にて最微細粒度を示し、又それ以上の添加量では逆に粗粒化が甚しくなる。Ca-Si, Mn-Si 並びに Fe-Si 等で脱酸せるものは細粒化の能力が Al より小さいが何れも添加量の増加に従つてその傾向が強くなる。

以上のことから $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に於て脱酸生成物がオーステナイトの核作用に關係する以外に兩者間の粒の大小は加熱温度の相違によつて左右されることも考えられる。

ii) オーステナイト粒度に及ぼす加熱温度の影響

上述の脱酸法を異にした鑄造状態の試料に就いて實驗せる結果を第7圖に示す。(寫眞省略)



第7圖 加熱温度がオーステナイト粒度に及ぼす影響

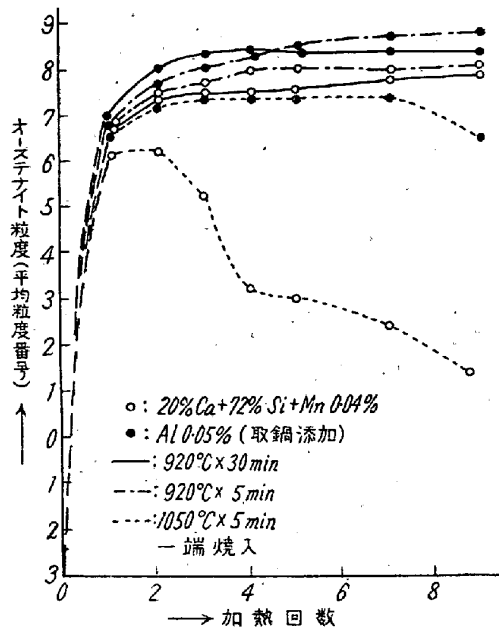
即ち鑄造状態の粗粒オーステナイトは $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態の再結晶により著しく細化される。その温度は 1000°C 附近まで大差なく 1000°C 以上で粗粒化の傾向が現れるが低温では細粒化のみ、高温では細粒化と粗粒化が同時に行はれ、更に高温では粗粒化のみが進行する。以上の處理を行つた試料を再加熱すると低温では同一温度でも更に細粒化されるが高温では粗粒化開始温度が低温側に移行し混粒の差が少く齊粒化される。

以上の側向は脱酸剤に左右され CaSi 及び Si の如く不安定核と思われるものは粗粒化開始が同一温度でも甚だしい。

iii) オーステナイト粒度に及ぼす繰返加熱の影響

脱酸法を異にした二種の鑄鋼に就て加熱温度、保持時間を變化し繰返加熱を行つた場合の影響を第8圖に示す。(寫眞省略)

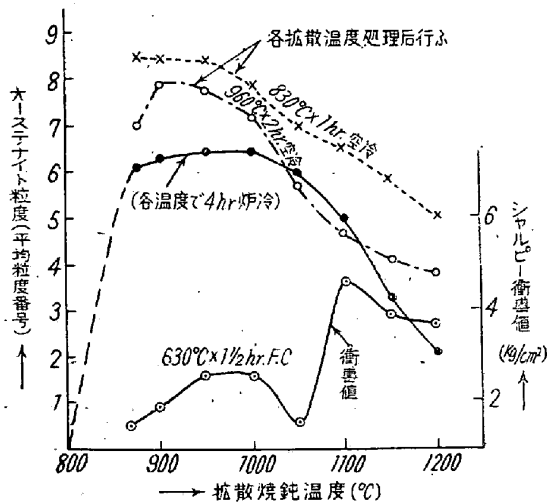
即ち粗粒化開始温度以下で繰返加熱を行つたものは細粒化のみが進行する。又同一温度で保持時間の長いものは繰返回数と共に加熱温度を高めた結果と同様な傾向を示す。更に粗粒化温度以上では回数が少くても粗粒化が急激に起る。以上の結果から Al は粗粒化の傾向が少く繰返しと共に均一粒子となるが Mn, Si, Ca-Si で脱酸したものは高温での粗粒化阻止を早く失うことを示している。



第8圖 オーステナイト粒度に及ぼす繰返加熱の影響

iv) オーステナイト粒の恢復とこれが材力に及ぼす影響

鑄鋼の熱処理は鍛錬によらず粗大な鑄造組織及び成分の不均一を擴散均質にするのが主眼であり特に靱性を要求されるものには擴散焼鈍、焼準、調質等を行う必要がある。これ等の処理を施した場合オーステナイト粒度の變化に就ての實驗結果を第9圖に示す。



試料成分 (%) C Si Mn P Cr Mo
0.87 0.28 0.73 0.026 0.93 0.36

第9圖 オーステナイト粒度の恢復並びにこれが衝撃値との關係

こゝでは鑄鋼材として一般に衝撃値の低い材質を對象とした。即ち上述の如く擴散焼鈍温度高く且つ時間の長い程オーステナイトは粗粒を示しその温度は 1050°C 附近である。又粗粒化開始温度以下で再加熱空冷すると粗

粒化開始温度は低温側に移行するが異常成長を起す温度以外オーステナイト粒は細粒となる。又それ以下の温度で再加熱したものは焼鈍によつて粗粒化したものを細粒均質化する。更に擴散均質に不十分な保持及び温度ではオーステナイト粒は細化されても衝撃値は低く、異常成長と思われる温度のものが最も低い値を示す。

結局擴散の處理が充分で且つ粗粒化温度以下で再加熱空冷による焼準及び中間焼鈍を行つたものは最良の衝撃値を示す。

(2) 實驗結果の概括

以上の結果を括約すると次の如くである。

i) 鑄鋼のオーステナイト粒度は鑄造状態に於て零以下で甚だ粗大且つ不均一である。

ii) 凝固によつて生じたオーステナイト粒度は脱酸法及びその生成物に支配されることが多い。

iii) 加熱により $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態を行わしめたものは細粒化される。

iv) 凝固温度附近まで過熱せしめたオーステナイト粒は粗大を示すが脱酸法との關係では滲炭法と同一傾向を示す。

v) 加熱時の粒度變化は低温では細粒化、高温では細粒化と粗粒化とが同時に更に高温では粗粒化作用のみで粗粒化開始温度は 1050°C 前後で現れる。

vi) 再加熱すると高温では粗粒化開始温度が低温側に移行する。又保持時間の長いものは高温での粗粒化作用と同様である。

vii) 細粒化處理を行うことにより粗大オーステナイト粒は恢復する。又擴散處理の不十分なものは衝撃値が低く恢復を行つたものは衝撃値は最良を示す。

viii) Al 0.1% で脱酸したものが最高細粒化オーステナイトを示し且つ Al は $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態を繰返しても粗粒化阻止能が強く、Mn, Si, Ca-Si で脱酸したものは弱い。

ix) 鑄鋼のオーステナイト粒子の支配因子として脱酸法とその生成による核作用とが考えられるが γ 領域内の加熱温度及び保持時間にも左右される。

V. 結 言

以上鑄鋼の高温性質及びにオーステナイト粒度に關する二、三の實驗結果に就いて述べたが、鑄鋼は鍛鋼材と異り鑄造時の種々な條件に支配されて極めて複雑である。従つて今後に残された問題は多々あるが目下鑄鋼の熱處理と材力との關係に就いて實驗を進めている。大方の御叱正と御教示をお願いする次第である。

終りに本研究の發表を許可せられたる株式会社日本製

銅所に敬意を表すると共に御懇篤なる御指導を賜りたる
室蘭製作所長鴨下克己氏に感謝する。尙本實驗遂行に當

り終始熱心に協力せられたる井上益治郎、赤石光夫兩君
に厚く御禮申上げる。(昭和 27 年 8 月寄稿)

亜鉛鍍金鋼板に於ける酸洗抑制劑の影響

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

多賀谷正義*・足立 彰*・河口 善雄*・林 美考**

EFFECT OF THE PICKLING INHIBITORS ON HOT GALVANIZED IRON SHEETS

*Masayoshi. Tagaya, Dr. Eng., Akira. Adachi, Dr. Eng.,
Yoshio. Kawaguchi, and Yoshitaka. Hayashi*

Synopsis:

Pickling inhibitors are the agents which may be added to an acid pickling solution both to diminish the attack of acid on metallic area from which the scale has been removed, without appreciably retarding the rate at which the acid removes scale or rust, and diminish the vaporization of acid fume, so that the inhibitor has following advantages,.....reduction in metal loss, saving of pickling acid, prevention or minimizing of scrap losses from overpickling, decreases the blistering and the hydrogen embrittlement, etc.

In our country, however, the inhibitor was not used on the hot galvanizing practice. Because of inferior finish of coated metal that had no or very small spangle, and dull finish. It was important to have some method of researching or testing the inhibiting layer and its aftertreatments before hot dipping. The authors investigated electrochemically the inhibiting layers.

In laboratory test, the inhibiting layers were easily removed and the fine hot galvanized finish was obtained.

In the authors' tests, as the acid inhibitors, Xylidine, Quinoline, Rohdine, Restin, Picknock were used and measured in the 10 per cent sulfuric acid solution with or without 1 per cent inhibitors. The electrode potentials and galvanic currents of iron sheets against calomel electrode with or without inhibiting layers, in the acids, neutral salt solutions and alkaline solutions, were measured. These values indicated the surface activities of the iron sheets. When the potential values was noble or current value was low, the surface was not active and in this case, the zinc-coating was not fine, but when the surface potential value was baser or current value was high, the surface was active and perhaps the inhibiting layer would be removed from the metallic surface, and in this case the zinc-coating was in general very fine. After acid pickling with inhibitors, the iron sheet must wash perfectly with water and dilute alkaline solution, then wash again with water and dilute hydrochloric acid solution. In such treated sheet, the inhibiting layer on metal surface was removed almost perfectly and good coating could be obtained.

I. 緒 言

鐵鋼製品の酸洗脱銹の際酸液中に少量の無機或は有機の抑制劑を添加すると鐵地金の溶解損失を防止し酸減りを少くし惡臭ガスの發生を抑制する等の諸効果が擧げら

れる。一般に廣く行われている熔融亜鉛鍍金法によつて所謂トタン板を製造する場合その前處理としての酸洗作業は鍍金の仕上げ成績に著しく影響が大きい事が知られ

* 大阪大學工學部工博 ** 大同鋼板 K. K.