

鋼材加熱時に於ける砒素の舉動

(昭和 26年 4 月本會講演大會にて講演)

中 川 義 隆*

BEHAVIOUR OF ARSENIC IN HEATING STEEL

Yoshitaka Nakagawa

Synopsis: The author investigated on the behaviour of arsenic in heating steel containing arsenic in the various atmosphere. The results obtained were as follows:—

- (1) Arsenic was concentrated on the surface under the scale in the oxidizing atmosphere.
- (2) Arsenic was not concentrated in vacuum and in the reducing atmosphere.
- (3) Concentration of arsenic was caused by selective oxidation on the steel surface.
- (4) It was evidenced that the concentrated arsenic was chiefly Fe-As compounds by microscopic observation and chemical inspection.
- (5) This concentrated arsenic gave the bad influence on finishing of steel.

I. 緒 言

鋼に及ぼす砒素の影響に就ては古くから多くの研究が發表せられているがその殆どが砒素と材力或は熔接性との關係を求めたものであつてその結果は必ずしも一致してはいない様である。

當所に於ても小林博士¹⁾は既に戦時中特殊鋼に及ぼす砒素の影響を材力、組織、鍛錬性、熔接性、酸化性等の廣範圍に就て調査研究し、その許容範圍を大略次の如く定めている。

鋼 種	砒 素 含 有 量	
	許容含有量(%)	影響含有量(%) [衝撃値低下割合]
0.35% C 鋼	0.30	0.50 (約60%)
1% Cr 鋼	0.30	0.50 (〃 10%)
Ni-Cr 鋼	0.20	0.50 (〃 15%)
低 Ni-Cr 鋼	0.10	0.50 (〃 30%)
Cr-Mo 鋼	0.30	0.50 (〃 10%)
Si-Mn-Cr 鋼	0.15	0.25 (〃 60%)

この研究に於て小林博士は含砒素鋼を鍛錬温度に加熱することによつてスケール直下に砒素が濃化すると述べ又他の一、二の研究者²⁾もこれを指摘しているがその機構については明らかにされていない。

最近製鋼原料の質的低下により一般に砒素の含有量が増加の傾向にあるので鋼に及ぼす砒素の影響を究明する一環として加熱による鋼材表面部に於ける砒素の濃化の機構及びその形態の検索とこれが加工に及ぼす影響等に

ついて二、三の實驗及び試験を行つたので、その結果の概要を取纏めて報告する。

II. 砒素の濃化現象

(1) 實驗方法

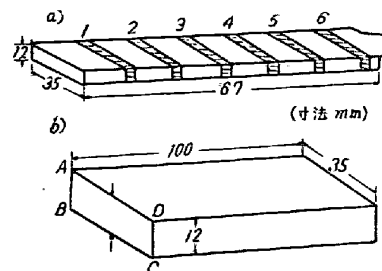
試験に供したる材料の化學成分を第1表に示す。

第1表 試料の化學成分

成分	C	Si	Mn	P	S	As
%	0.13	0.24	0.46	0.031	0.023	0.663

試料はクリプトル爐に依り熔製せる約 4kg(角型 55×55×100mm) の鋼塊を 1200°C で短冊型 (13×35×670 mm) に鍛延したもにしてこれを更に機械仕上して鍛延方向に直角に試験片を採取し各種の試験を施行した。

即ち砒素の偏析を調べるため縦方向に就ては第1圖 a の斜線部分より、又厚さの方向に就ては第1圖 b の部分



第1圖 a b 試料の採取要領

* 株式會社日本製鋼所室蘭製作所研究部

の表面より 0.5mm 宛切削しそれぞれ試料を採取して砒素の分析を行った。

その結果は夫々第2及び第3表に示す如く何れも分析の誤差範囲内に於て一致し殆ど偏析が認められなかつた。

第2表 縦方向に於ける砒素の分析結果

位置	1	2	3	4	5	6
As%	0.665	0.670	0.669	0.659	0.668	0.663

第3表 厚さの方向に於ける砒素の分析結果(一例)

表面よりの深さ mm	0.5	1.0	1.5	2.0	
As %	0.659	0.658	0.656	0.663	
As %	0.662	0.665	0.663	0.659	
表面よりの深さ mm	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
As %	0.660	0.659	0.668	0.667	0.662
As %	0.661	0.663	0.660	0.659	0.664

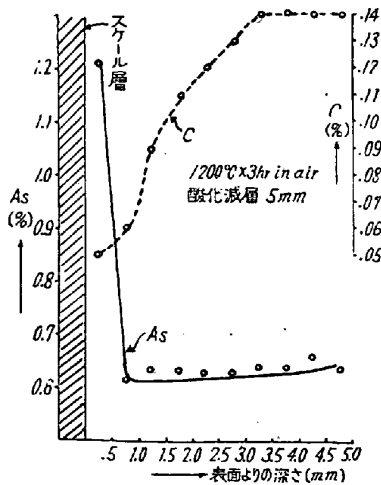
以上の如く試料に偏析のないことを確認したる後酸化氣中、水素氣流中、真空中等に於ける諸試験を行った。

(2) 實驗結果

(A) 酸化性雰囲気中に於ける加熱

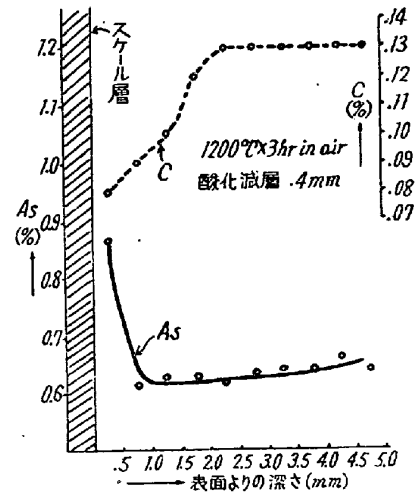
試料を空氣中に於て 1200°C に 3hr 及び 6hr 保持して爐冷後表面の酸化被膜を出来るだけ除去して表面より 0.5mm 宛切削し試料を採取して偏析状況を調べた。

その結果を第2圖 a, b, c, に示す。

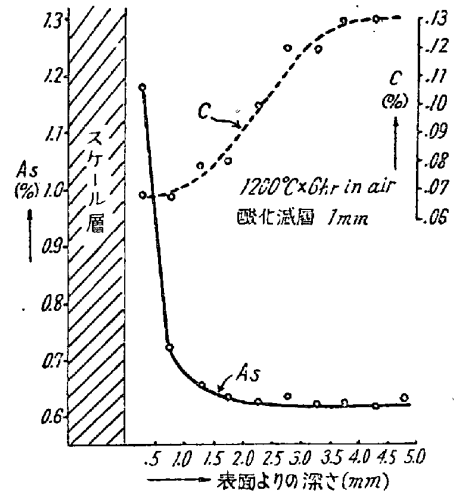


第2圖 a 空氣中にて加熱せる場合の As 偏析狀況

更に第1圖斜線部に相當する部分に於ける加熱處理前後及び酸化被膜中の砒素の分析結果を第4表に示す。



第2圖 b



第2圖 c

第4表 熱處理前後及びスケール中の砒素量

	處理前(%)	處理後(%)	スケール(%)
3hr 處理	0.659	0.662	0.006
6hr 處理	0.660	0.658	0.009

(B) 還元性雰囲気 (H₂) 中に於ける加熱

試料を H₂ 氣流中 (50cc/min) に於て 1200°C 6hr 保持し爐冷後實驗 (A) と同様に表面より 0.5mm 宛切削した試料に就ての結果は第5表の如く脱炭はあるが砒素の偏析は認められなかつた。

第5表 H₂ 氣流中に於て處理せる試料の砒素及び炭素量分析結果(其の1)

表面よりの深さ mm	0.5	1.0	1.5	2.0	
表面	As (%)	0.660	0.658	0.659	0.664
	C (%)	0.06	0.06	0.06	0.06
裏面	As (%)	0.663	0.665	0.659	0.661
	C (%)	0.06	0.07	0.08	0.09

第5表 H₂ 気流中に於て処理せる試料の砒素及び炭素量分析結果(其の2)

表面よりの深さ mm		2.5	3.0	3.5	4.0
表面	As (%)	0.666	0.663	0.658	0.660
	C (%)	0.09	0.11	0.11	0.11
裏面	As (%)	0.663	0.662	0.659	0.667
	C (%)	0.09	0.10	0.11	0.12

(C) 真空中に於ける加熱

試料を真空中 (10⁻²/mmHg) で 1200°C に 6hr 保持し実験 (B) と同様に処理した結果は第6表の如く全然砒素の偏析は認められなかつた。

第6表 真空中に於て処理せる試料の砒素及び炭素量の分析結果

表面よりの深さ mm		.5	1.0	1.5	2.0	2.5
表面	As %	0.661	0.661	0.658	0.663	0.658
	As %	0.660	0.662	0.661	0.662	0.662

表面よりの深さ mm		3.0	3.5	4.0	4.5
表面	As %	0.663	0.664	0.659	0.664
	As %	0.659	0.660	0.664	0.663

(D) 結果の概括

以上の実験結果を括約すると

イ) 酸化性雰囲気中で加熱せるものはスケール直下の地金表面に砒素が著しく濃化しその程度は大體表面の酸化程度に比例している。

ロ) 還元性雰囲気及び真空中に於て加熱せるものにはかゝる現象が全然認められない。

ハ) 何れの場合も処理前後に於て全體の砒素含量の變化はない。従つて砒素の擴散は認められない。

(3) 實驗結果の考察

酸化性雰囲気けに於ける As の濃化に就ては前述の如く二、三の研究者によつて指摘されているがその理由或は機構に就ては未だ明らかにされていない。

Kiwit²⁾は試験片を 900, 1000, 1100, 1200°C の各温度に於て實驗しスケールの發生温度で砒素はガス化して FeO, As₂O₃ なる化合物を生成すると述べ又 Anold 及び William は 1000°C にて 10 時間加熱せるも分析的には砒素の擴散を認め得なかつた事より砒素は鐵中に於ては非擴散性元素と見做している。一方 Hindlay³⁾ は砒素は 700°C 以上で鋼の表面に於て Fe と化合して Fe₂As を生じこれが Fe 及び固溶體中に擴散するとして

いる。然し乍ら本實驗結果によると砒素の擴散はなく又酸化性雰囲気中に於ては Kiwit の報告せる如きガス化現象も全然認められなかつた。而してスケール直下に於ける砒素の濃化は

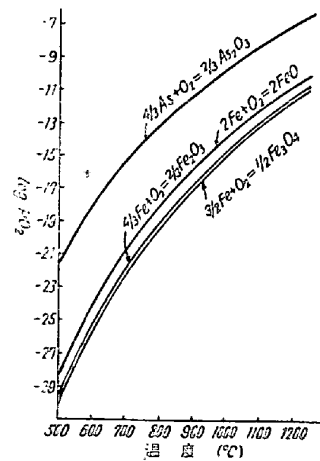
イ) 酸化性雰囲気中に於て加熱せる場合にのみ起ること (スケールの發生を條件とする)

ロ) 濃化程度が鋼材表面の酸化程度に比例していること

ハ) スケール中には砒素が殆ど存在しないこと等の諸點よりこれを一種の選擇酸化と見做すべきである。鋼表面の酸化機構に就き Wagner のイオン説を適用して陽イオンは外部へ又陰イオンは内部へ移動しイオンの移動性はその半徑が小なる程活潑であるとすれば次表より鋼の酸化に當つて最も迅速に移動するのは C⁴⁺ 次で Fe²⁺ であつて As³⁺ は極めて緩慢な筈である。

元素名	C ⁴⁺	O ²⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺	As ³⁺
イオン半徑A ^o	0.195	1.37	0.80	0.67	2.62

従つて酸化に當つては酸化鐵の生成が活潑に行われその結果スケール直下に砒素が濃化されるものと考えられる。更に又 Nernst の簡略式より求めた Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO, As₂O₃ の解離壓は第3圖に示す如く Fe₂O₃, < Fe₂O₃, < FeO, < As₂O₃ の順で大となり本實驗温度では As₂O₃ が最も不安定なる事を示している。



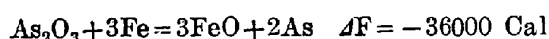
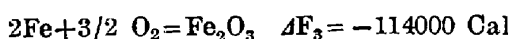
第3圖 各種温度に於ける解離壓 (計算値)

次に 1200°C に於ける酸素と As 及び Fe との化學親和力は (1) 式より求められる。

$$-\Delta F_{T^{\circ}} = RT \ln K_p = RT \ln 1/p_{O_2}$$

(但し R: ガス恒數 T: 絕對温度 K_p: 氣相に於ける各氣體の分壓を以て表した平衡恒數 p_{O₂}: 解離壓依つて前解離壓より 1200°C に於ては

$$2As + 3/2 O_2 = As_2O_3 \quad \Delta F_1 = -72000 \text{ Cal}$$



となり熱力學的見地からも 1200°C に於ては明かに As の方が Fe よりも酸化され難いことを示している。

以上の事から Fe は擴散し易く急激に酸化されるにも不拘 As は擴散及び酸化困難な爲に濃化現象を生ずるものと思考される。

III. 濃化部に於ける砒素の形態

(1) 化學的檢索

前述の如き處理を施した鋼材を常溫で HCl (1:4) に浸漬して約 24 時間保持したる後少しく加熱しスケール及びその直下の部分を溶解する。然るときはスケールと共に黒色の殘渣が沈澱する。これを濾過し稀 HCl 及び温湯で洗滌後殘渣を HCl (1:1) で煮沸して殘部のスケールを溶解する。これを更に濾過し黒色殘渣を濃 HCl で煮沸して不溶の黒色殘渣に就て分析を行つた結果は略々 Fe 及び As のみより成り然も As 量が非常に多い。

而してこの操作中濃 HCl で溶解せる場合の溶液中にも可成りの As 及び Fe の存在を認めた。これによつて濃 HCl に可溶な Fe-As 化合物の存在をも推測し得る。

Berthier⁶⁾ によると FeAs は Fe₂As を濃 HCl 中にて煮沸したとき不溶殘渣として残ることを報告しているが斯る點をも併せ考慮すれば濃化部の As の形態の一部として Fe-As 系化合物のあることが略推定し得るがその形態はなお不明である。然し少くとも Fe₂As の存在する事は確實であり更に As の多い化合物の存在をも考える事が出来る。

この點に就ては更に檢索を行ひ度い。

(2) 顯微鏡的觀察

含砒素鋼の顯微鏡組織についての報告は比較的少い。従つて適當なる腐蝕劑によつてその形態を觀察することは困難であるが二、三の腐蝕劑を用いてこの濃化部の砒素の状態を觀察した。

使用した試料の化學成分を第 7 表に示す。

第 7 表 試料の化學成分及び處理法

試料	C	Si	Mn	P	S	As	處理法
1	·12	·28	·31	·006	·014	·236	空氣中に於て 1200°C ×3hr 爐冷又は水焼入
2	·13	·28	·31	·006	·014	·469	
3	·13	·22	·29	·006	·014	·675	

熱處理後の砒素の偏析狀況を第 8 表に示す。

スケール面に直角に切つた研磨面の組織を寫眞第 1 に示す。爐冷或は水焼入何れの試料に於ても表面より 0.08 ~ 0.1mm 附近に青灰色の介在物様のものが直線的に配列している。これは砒素の存在に關係あるか否かは不明であるが例外なく寫眞第 2 に示す如く結晶粒間に存在して居り砒素を含有しないものには認められない。

(a) HNO₃ による腐蝕

Liedgens⁷⁾ によると HNO₃ を用いて腐蝕した場合砒素の含量が多くなるに従い陰影の部分が現われこれが次第に増加するのを認め、この陰影部は恐らく As-Fe 合金であろうと述べている。HNO₃ による腐蝕狀態を寫眞第 3 及び第 4 に示す。

スケール直下の直線狀の介在物は稍々黒く腐蝕されるがその程度は輕微で陰影に就ては明瞭に認められなかつた。

(b) Iodine による腐蝕

Hindley は砒素の腐蝕劑として KI 熱溶液がよく、鐵中への砒素の擴散實驗を行つた際、表面に近い所では Fe₂As の共晶を作ると述べている。寫眞第 1 と同位置を I₂ によつて腐蝕したものを寫眞第 5 に示す。

第 8 表

表面よりの深さ mm		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	備 考
1	W	As% ·480 C % ·06	·220 ·07	·222 ·07	·218 ·09	·219 ·09	W: 水焼入
	F	As% ·754 C % ·05	·218 ·05	·210 ·07	·219 ·07	·218 ·09	
2	W	As% ·817 C % ·05	·367 ·06	·461 ·08	·458 ·09	·459 ·11	F: 爐 冷
	F	As% ·825 C % ·06	·452 ·08	·454 ·10	·460 ·11	·438 ·11	
3	W	As% 1.084 C % ·02	·668 ·05	·670 ·07	·672 ·08	·10	
	F	As% 1.373 C % ·06	·669 ·07	·671 ·08	·668 ·10	·10	

前記介在物の周縁及びスケール直下が特に腐蝕され赤色、青紫色及び青色等を呈している。又寫眞第6は同様に蝕腐したものであるが寫眞第5の試料より砒素量が低いので腐蝕された層が薄い。

(c) ピクリン酸による腐蝕

寫眞第7はピクリン酸による腐蝕状況を示す。最外部が赤紫色に次層は青色に又その内部が褐色に前記介在物附近まで腐蝕され介在物の周縁は赤色を呈している。

(d) H.F. による腐蝕

10% 水溶液を用い 1~2 分間腐蝕したものの組織を寫眞第8及び9に示す。即ち前記介在物を境界として腐蝕状況に明瞭なる差異を生じ且介在物は明瞭に黒色をなす。

又スケール直下のスケール面に平行なる面の腐蝕状況は寫眞第10に示す如く特殊な組織を示している。

(e) Sn in HCl による腐蝕

20% HCl 溶液に金属 Sn を入れ加熱して H_2 を発生せしめつゝ溶解せる中に試料を入れて約 1~2 分間で腐蝕する。寫眞第11及び12はその組織であるが餘り明瞭な結果は得られなかつた。

(f) (KOH+赤血鹽)*溶液による腐蝕

KOH 10g 赤血鹽 10g H_2O 100g の混液の煮沸中え試料を2分間浸漬して腐蝕する。本液によると Fe_2As は紫色の球状に腐蝕する。寫眞第13及14にはスケール直下の部分にこの球状のものが無数に現出してをり前記介在物附近にも多く認められる。

(3) 濃化部の As についての考察

濃化部の As の形態についてはその濃化現象が選擇酸化と考えられ且つ顯微鏡的には明瞭に Fe_2As を又化學的方法によつては $FeAs$ の存在を略々確認したが更に存在し得る形態としては $Fe-As-O$ 系化合物或は他元素の介在せるもの等が考えられるが、この點に就ては今後の實驗によらなければならぬ。

化學的方法によつて HCl に最後まで不溶物質として $FeAs$ の組成を有するものを得たが HCl に可溶の部分にも Fe 或は As が存在しており他の $Fe-As$ 或は $Fe-As-O$ 系化合物の存在が豫想せられる。

結局顯微鏡的觀察によつて得た表面直下の特徴ある一連の介在物より表面に近い部分に於ては、これらの形態を有する As の存在が多く、それより内面に於ては急激に As 濃度を減じ固溶させた形になつてゐるものと考えられる。而してこの一連の介在物は各腐蝕剤に對しても As 特有の被腐蝕性を示す場合と然らざる場合とを有しており含砒素量少きときは殆ど發生せざる點より考慮

しても興味があり更に今後この點を究明したいと考えている。

IV. 實際作業面に及ぼす濃化砒素の影響

原料の質的低下によりその管理不十分なる場合は普通鋼板用の炭素鋼に於て大體 0.10~0.15% に及ぶ As が含まれている場合がある。然して壓延等の際加熱を行う場合これが酸化性雰囲気中で行われるため著しい砒素の濃化現象を呈する。

その一例として 0.09% C, 0.14% Si, 0.33% Mn, 0.016% P, 0.023% S 及び 0.10% As なる鋼材を現場に於て壓延したる場合の砒素の濃化状況を示すと第1回加熱によつて壓延終了後砒素の偏析は第9表の如くで更に第2回の加熱壓延後の砒素の偏析は第10表の如く表面部に於てはその濃化が甚だしい。

第9表 第1回加熱壓延後の砒素の濃化

表面よりの深さ mm	表面より As%	裏面より As%
0	0.34	0.36
0.01	0.30	0.34
0.02	0.30	0.28
0.04	<0.20	0.21
中心部	<0.20	

(分光分析による)

第10表 第2回加熱壓延後の砒素の濃化

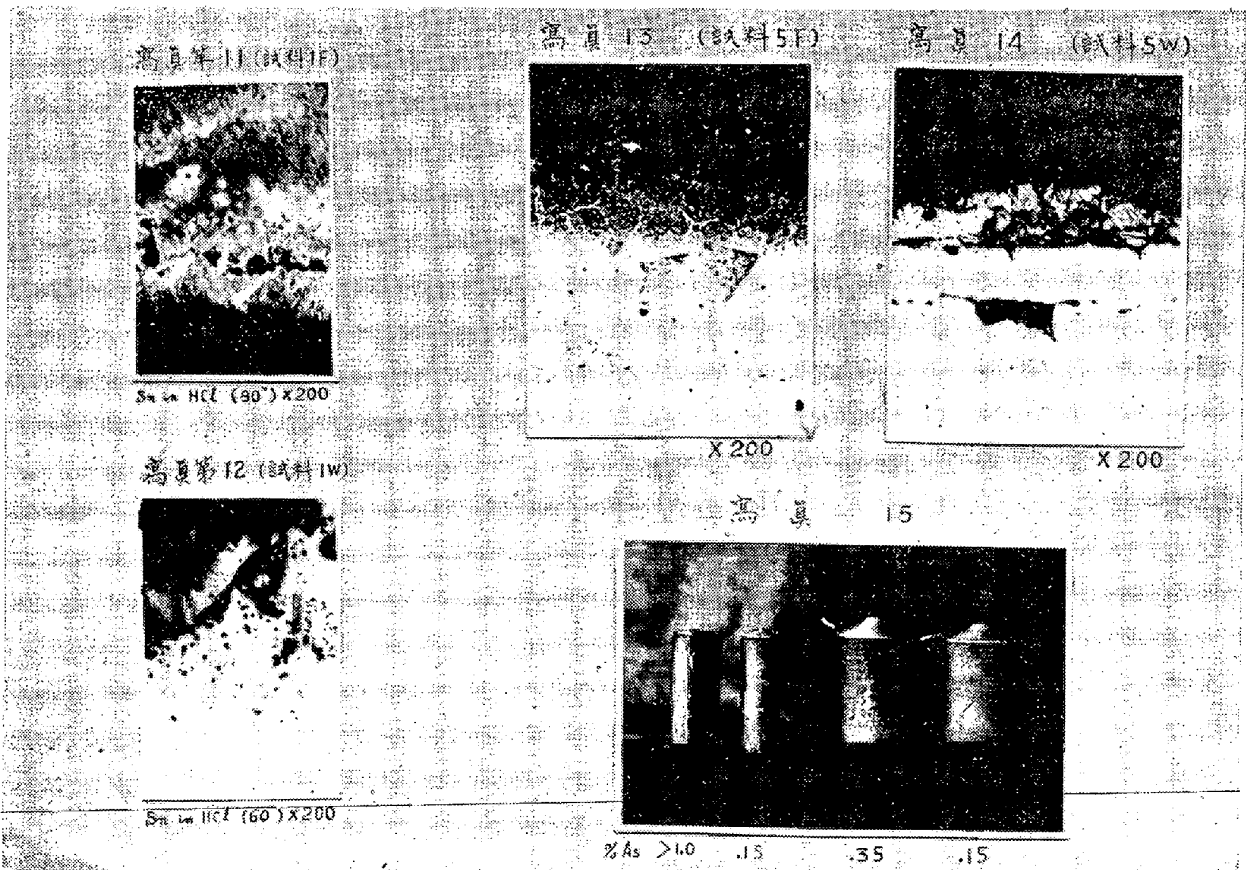
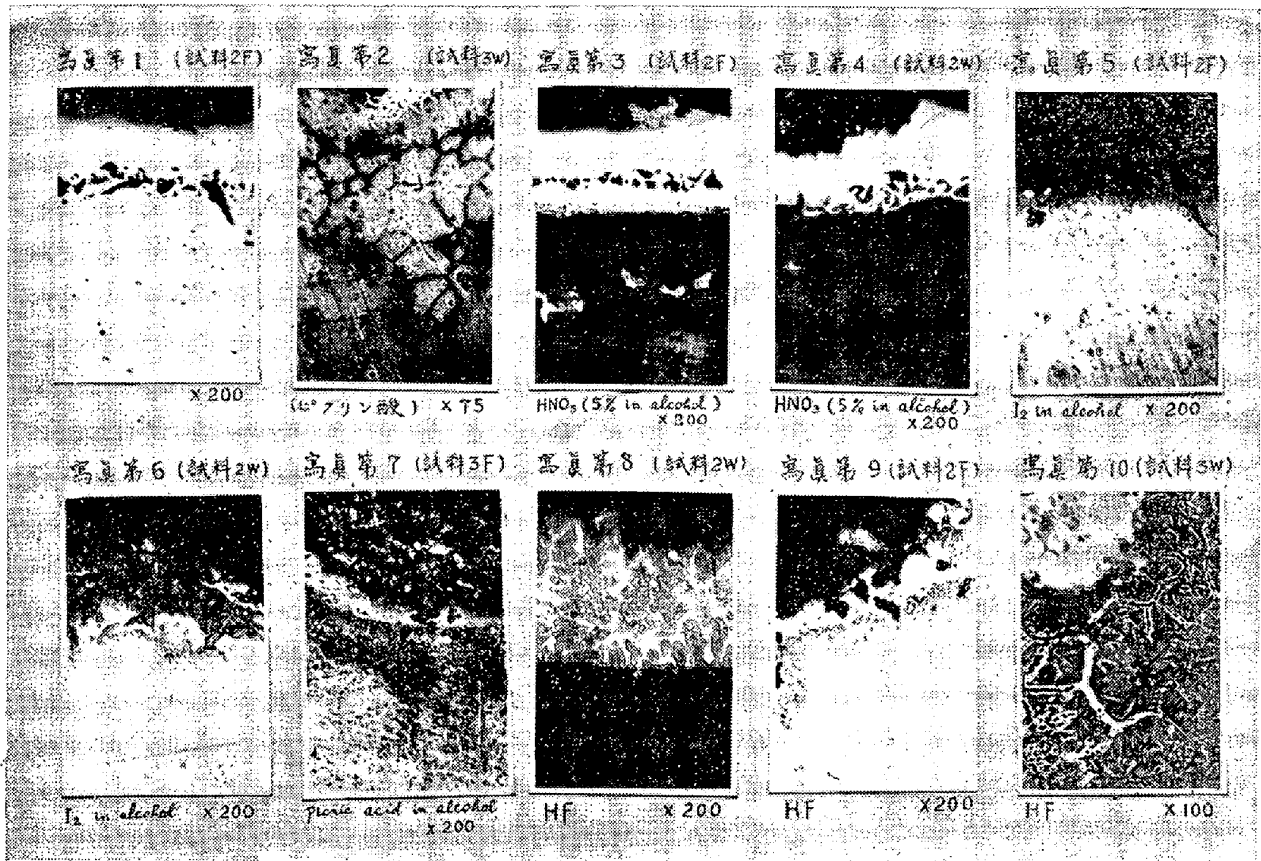
表面よりの深さ mm	表面より As%	裏面より As%
0	>1.0	>1.0
0.01	0.475	0.545
0.03	0.28	0.34
0.05	0.22	0.23
中心部	<0.20	<0.20

(分光分析による)

斯の如く濃化した砒素が爾後の加工にも影響を及ぼすことが豫想せられる。斯る鋼板を冷間に於て屈曲せしめると寫眞第15に示す如く As の濃化せざるものに比し微細な龜裂を生ずる。

よつて酸化性雰囲気による加熱はスケール生成のための損失と共に斯る選擇酸化により濃化せられたる元素の影響を大いに受けることになる即ち Fe_2As の場合低温の加熱によつてもその融點が低いので鋼の結晶粒間に擴散するためと考えられる。

* 本腐蝕液については京都大學工學部澤助教授に種々御教示頂いた



V. 結 言

以上鋼材の加熱時に於ける砒素の挙動に就て二、三の實驗を行つたが、その結果を括約すれば次の如くである。

1. 含砒素鋼の加熱に當りこれが酸化性雰囲気中で行われる場合スケール直下に著しく As が濃化する。

2. 濃化部の As は Fe-As 化合物である。

3. 濃化せる As は冷間に於ける屈曲加工により龜裂の原因となる。これは Fe-As 化合物の結晶粒間への擴散によると考えられる。

終りに本研究の發表を許可せられたる株式会社日本製鋼所室蘭製作所々々長嶋下克己氏に深く御禮申上げると共に御懇篤なる御教示を賜りたる北海道大學理學部丹羽貴知藏博士、當所研究部第3課長前川博士に深甚なる謝意を表す。又本實驗の遂行に當り終始熱心に協力せられたる曾我政雄氏に厚く御禮申上げる。

(昭和 26 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 小林佐三郎：特殊鋼に及ぼす砒素の影響。昭和 19 年所内報告 19—46.
- 2) K. Kiwit: Mitteilungen der Kohle und Eisenforshing G. m. b. H. 1 Nr. 2 (1935)
- 3) K. Kiwit: Mitteilungen der Kohle und Eisenforshing G. m. b. H. 1 Nr. 2 (1935)
- 4) J. O. Anold A. McWilliam: J. Iron and Steel Inst. (1899) I. 85-129.
- 5) W. N. Hindley: J. Iron and Steel. Inst. (1924) I. 465-477.
- 6) P. Berthier: Ann. chim. phys. 62 (1836)
- 7) J. Liedens: St und Eis 32 2109 (1912)

Fe-As-C 三元系平衡状態圖の研究

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

澤村 宏*・盛 利貞*・深瀬 徹**・山本 俊二***

INVESTIGATION OF THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF Fe-AS-C SYSTEM

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., Toshisada Mori, Tōru Fukase and Shunji Yamamoto

Synopsis: The outline of the total figure of the Fe-As-C system was investigated in the 1st report. (Lecture, 6th Subcommittee, Japan Inst. Metals, Nov. 1949) The authors continued the same experiments including the long time annealing as in the 1st report on many ternary alloys, determined the compositions and temperatures of the invariant points, solubility planes etc., and completed the Fe-As-C system. We also determined the γ roop, the solidus line of ferrite, the solubility limit of Fe_2As to ferrite etc. relating to the Fe-As system and compared these results with the former data reported by authors.

I. 緒 言

第1報¹⁾に於て筆者等はFe-As-C三元系に就き7断面状態圖を決定し又此の外種々の三元合金試料により包共晶點及び三元共晶點附近の形狀を確かめC=0~6.67%, As=0~40.16%の範圍内に於ける全貌を明かにし各相の相互關係を説明したが其の後更に實驗を繼續した結果Fe-As二元系をも含めて一應此の系の状態圖を完成することが出来たので此等の結果を報告する。

II. 試料の作製並に實驗方法

前回はスエーデン炭素鋼を原料の一部として使用した

ため Si 含有量の可成り大なる試料を得たので今回はアーマコ鐵、兼二浦白鉄のみを原料としこれに金屬 As の適當量を投入配合し坩堝は總てアラシムライニングを施したものをを用いた。原料成分並に熔製方法は前回と同様で新たに熔製した試料は約 100 種類である。紙面の都合上各試料の分析値は省略するが Si 含有量は平均 0.05%程度に抑制することが出来た。

實驗装置並に實驗方法も前報と同様であるが今回は固溶限度決定のため N_2 瓦斯中に於ける長時間焼鈍をも併

* 京都大學工學部教授工博 ** 日亞製鋼 K.K.

*** 神戸製鋼所