

試料は最大である。特に H_2 處理試料の滲炭量が最大であるのは、滲炭がよく進むと同時に幾分酸化の起ることも考えられる。これに反し酸化脱炭試料は炭素の擴散が困難なため、滲炭深さ、滲炭量ともに小さく、空中處理試料は最小である。これは滲炭がよく進行しないのと同時に CO ガスによる還元が起るためと思われる。

(5) 無酸化脱炭試料は復炭により硬度は完全に回復し脱炭層は全く残らない。酸化脱炭試料は同一復炭處理によつても、内部には未だ脱炭層が残り、この爲内部の硬度低下が著しい。また復炭處理による表面硬度の増加量は大きい滲炭層は浅い。従つて表面に炭素が集積し

易い。(昭和 27 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 小澤: 金屬學會誌, 14 (1950) No. 5 25, 26
- 2) A. S. Kenneford, G. C. Ellis: Journal of Iron and Steel Institute, 164 (1950), Part 3, 266
- 3) P. Oberhoffer, H. Hochstein u. W. Hessenbruch; Arch. Eisenhüttewesen, 2 (1928/29), 725
- 4) 河上: 東京工大學報, 6 (1937), 126

鋼材表面に於ける砒素の濃化に就て

澤村 宏**・盛利 貞*・高田 昭*

THE CONCENTRATION OF ARSENIC ON THE SURFACE LAYER OF STEEL

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., Toshisada Mori and Akira Takada

Synopsis:

The authors investigated the structure of the surface layer of steel which had been heated in the oxidizing atmosphere and obtained the following results concerning the bluish grey inclusions and the arsenic rich layer;

(1) The bluish grey inclusions produced in the surface layer of steel which was heated in the oxidizing atmosphere consisted mainly of FeO (wüstite) and partly of Fe_3O_4 (magnetite). This phenomenon was generally recognized in steel indifferent to arsenic.

(2) The dendrite of ferrite saturated by arsenic and the eutectic of ferrite and Fe_2As were produced as the concentration of arsenic became high in the surface layer of steel during heating in the oxidizing atmosphere. Fe_3As or $FeAs$ was not observed. Fe_7As could not be observed even when $Fe-As$ alloy was heated in the melted B_2O_3 .

(3) The authors investigated the etched colours of Fe_2As and $FeAs$ by several etching solutions and recognized that the bluish grey inclusions were quite different from Fe_2As or $FeAs$.

I. 緒 言

As を含有する鋼材を酸化性雰囲気中にて加熱すると As が鋼材表面に濃化することは既に知られているがその形態に關しては詳細な研究は見當らない。前川氏¹⁾によれば酸化性雰囲気中にて含砒極軟鋼を加熱した場合にスケール直下に著しく As が濃化し表面より 0.08~0.1 mm 附近に一連の青灰色介在物が認められ濃化部の As の形態として化學的には $FeAs$ を、顯微鏡的には Fe_2As

を認め更に $Fe-As-O$ 3 元化合物の存在をも推定されたが介在物の組成に關しては確認されていない。著者等は此の介在物の組成を確かめ併せて濃化部の As の形態を研究することとした。

II. 實驗方法及結果

(1) 介在物に就て: As 含有量の異なる種々の試料を空氣中で長時間加熱した場合に生成する青灰色介在物

** 京都大學教授工博,* 京都大學工學部冶金學教室

が試料の As 含有量と如何なる関係にあるかを調査するため次の実験を行った。

i) (As=13.98%, C=0.054%) の試料を 1,000°C に 5hr 加熱 (試料は一部分熔融する) すれば介在物が認められ 1,100°C に 10hr 加熱すれば更に多量に認められるが (As=27.7%, C=0.1%) の試料を 850°C に 3hr 加熱 (試料は大部分熔融する) した場合には殆ど認められない。又此の試料を 900°C に 3hr 加熱した場合及び (As=30.09%, C=0.034%) の試料を 950°C に 4hr 加熱 (何れも完全に熔融する) した場合は極めて僅かしか認められない。

ii) (As=45.7%, C=0.037%) の試料は鑄造のままでは介在物は認められないが空气中で加熱すれば認められる。

iii) As を含有しない 0.1% 及び 0.7% C のスエーデン炭素鋼を 1,250°C に 6hr 加熱すれば多量に認められる。

iv) 空气中に放置した As を含有しない鋼材の研磨面に発生した銹をフランネルにて研磨した後其の顕微鏡組織を見ると銹の色が前記介在物の色に類似している。

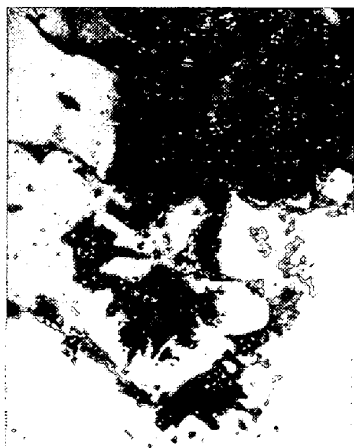
若し介在物が As を組成の一部として含有するとすれば試料の As 含有量と何等かの関係が認められる筈であるが以上の実験結果によると斯様な傾向は認められず高温に長時間加熱した場合而も試料が殆ど熔融しない場合に多量に生成し As を含有しない鋼材に於ても生成することが判つた。此等の結果を Pfeil²⁾ の文献と比較して見ると此の介在物は Fe の酸化物であることは略々間違いないのであるが確認のため更に次の実験を行った。

v) 砒酸第一鐵を真空中にて加熱分解して作った

FeO³⁾ の粉末をアームコ鐵の坩堝に入れクリプトル爐で 1,450°C に 15min 保持して FeO を熔融せしめた後爐外に取り出し空冷すると其の組織は寫眞 1 に示す如く淡青灰色部・濃青灰色部及び黒色部の 3 相が認められる。(無色部はアームコ地鐵である) クリプトル爐では FeO は酸化せられて Fe_nO₄ 及び Fe₂O₃ を生成するが Fe₂O₃ は融點が極めて高温であるから熔融せず粉末のままである。従つて研磨の際に機械的に剝離して寫眞では黒色部となつている。淡青灰色及び濃青灰色の 2 相は magnetite 及び Wüstite の何れかに相當する筈である。扱て Fe-O 2 元系平衡状態圖²⁾ より明かな如く Wüstite は 570°C 以下では生成しないから 0.7% C のスエーデン炭素鋼を 550(±10)°C に 2 週間加熱し表面に生成したスケールを検鏡するとこれは淡青灰色を呈しているので Magnetite が淡青灰色であることが判つた。従つて濃青灰色部は Wüstite である。

ii) 次に (As=2.43%, C=0.12%) の試料を 1,200°C に 6hr 加熱した場合の組織は寫眞 2 に示す如くであるがこのスケール層にも寫眞 3 及び 4 に示す如く寫眞 1 と同様の 3 相が認められる。而も鋼材表面直下の介在物は寫眞 5 に示す如く大部分濃青灰色で極く一部分淡青灰色を呈しているから大部分が Wüstite で極く一部分が Magnetite であることが判つた。

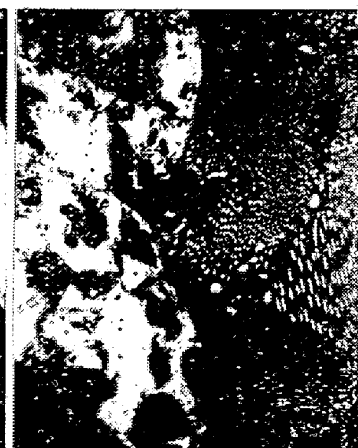
vii) Fe-As-O の 3 元化合物として既に知られているものには Fe_n(AsO₃)₂ (?), Fe(AsO₃)₂, FeAsO₃, FeAsO₄ 等¹⁾ があるが Fe_n(AsO₃)₂ は未だ純粹に分離されていない極めて不安定な化合物であり Fe(AsO₃)₂ も加熱すれば分解する不安定な化合物である。又空中にて金屬 As を加熱する場合に生成するのは As₂O₃ であ



寫眞 1 ×500 (1/2 縮寫)
アームコ鐵坩堝中にて熔融
した酸化鐵の組織
研磨のまま



寫眞 2 ×30 (1/2 縮寫)
As=2.43%, C=0.12%
1200°C×6hr 爐冷
試料及びそのスケール層の
組織 研磨のまま



寫眞 3 ×500 (1/2 縮寫)
As=2.43%, C=0.12%
1200°C×6hr 爐冷
鋼肌に接したスケール層の組織
研磨のまま

るから As_2O_3 の系統に属する $FeAsO_4$ は含砒鋼材の空气中に於ける酸化で生成することは無いと考えてよい。尙又鋼中に含有せられる As が加熱される場合は金屬 As を單獨に加熱する場合と異り As は Fe より貴 (noble) なるため As_2O_3 の生成は更に困難であるが今假りに As_2O_3 が生成したと假定しても $FeAsO_4$ の生成する可能性のあるのは Fe^{+3} 即ち Fe_2O_3 或は Fe_3O_4 の多いスケール外層乃至内層であつて鋼材表面直下のスケールは前述の如く大部分 Wüstite であるから $FeAsO_4$ の生成する可能性は最も少い。而も外層乃至内層のスケール中には As は殆ど含有されていない* のであるからましてや鋼材表面直下に $FeAsO_4$ の生成することは先づ有り得ない。即ち此の介在物は Fe-As-O の三元化合物でないと考えて差支えない。

前川氏は空气中に於て高温に數時間加熱した含砒鋼材を常溫にて HCl (1:4) に浸漬し約 24hr 後少しく加熱しスケール及びその直下の部分を溶解せしめスケールと共に残留した黑色残渣を濾過し稀 HCl 及び温湯で洗滌後 HCl (1:1) で煮沸して残部のスケールを溶解せしめ残留した黑色残渣を濃 HCl で煮沸し不溶の黑色残渣を分析された結果この残渣は略々 Fe 及び As のみより成り而も As が極めて多く又此の操作中 HCl に溶解した場合に溶液中にも可成りの As 及び Fe の存在を認めて Fe_2As_3 及び $FeAs$ の存在することは確實であるとして居られるが Berthier⁵⁾ の文献より判断すればこの $FeAs$ は後述の如く鋼材表面に生成した Fe_2As より HCl 處理によつて生成される可能性はあるが介在物とは無關係

である。その理由としてはスケールが HCl (1:1) に溶解すること而もこの介在物はスケールであり 5% HCl 溶液で 3min 以上腐蝕すればスケールが腐蝕されると同時に介在物も侵されて凹狀に溶解し去るからである。

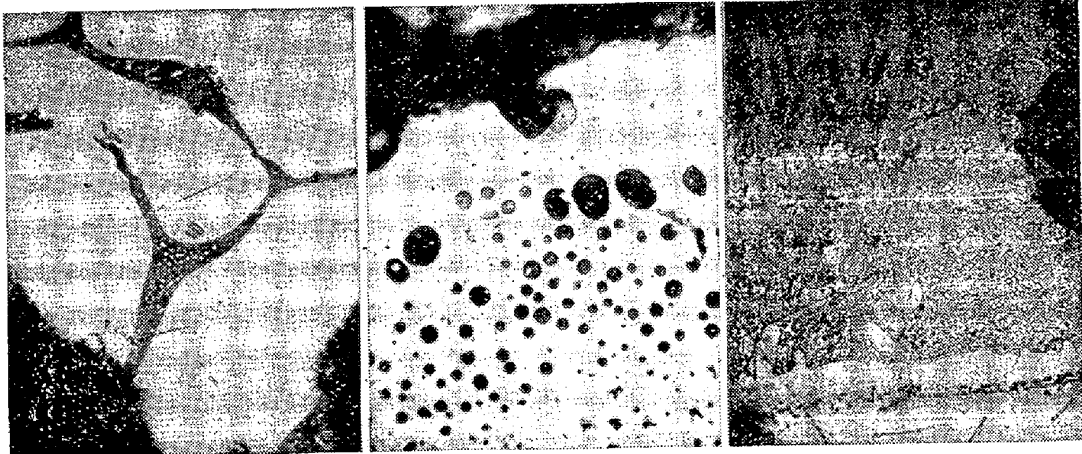
(2) 濃化部の As の影態に就て (As=2.43%, C=0.12%) の試料を空气中にて 1,200°C に 6hr 加熱すると寫眞 6 に示す如く試料周縁部に As により飽和せられたフェライト樹狀晶とこのフェライトと Fe_2As との共晶組織を生成しその内側は地鉄部で前述の如く介在物即ち大部分 Wüstite の層が認められる。尙 $FeAs$ は生成していない。此の結果は丹羽氏⁶⁾ の電子廻折による研究結果と一致している。

寫眞 6 に示す如き共晶は融點が極めて低く**又脆い故に例えば均熱爐等に於て長時間加熱された含砒鋼材を高温或は常溫加工する際に表面龜裂の原因となることは大に有り得べきことであり、此の點 As の濃化に對して現場作業上注意を要すると考えらる。

(As=45.7%, C=0.037%), (As=31.1%, C=0.039%) の徐冷試料につき種々の腐蝕液による着色差を調べた結果 Fe_2As 及び $FeAs$ の色は第 1 表の如くである。

(3) Fe_3As 及び Fe_5As_2 に就て

Descamps⁷⁾ は硼酸中にて $FeAs$ を長時間加熱し Fe_3As を得たと報告しているが Friedrich⁸⁾, Oberhoffer u. Gallaschik⁹⁾ 及び著者等¹⁰⁾ の Fe-As 2 元系平衡狀態圖に於ては Fe_3As は存在しないのでこれを確認するため次の實驗を行つた。即ち (As=30.09%, C=0.034%) の試料を硼酸中にて 1,000°C に 5hr 保持したもの



寫眞 4 ×500 (1/2 縮寫)
As=2.43%, C=0.12%
1200°C×6hr. 爐冷
鋼肌に接したスケール層の組織
研磨のまゝ

寫眞 5 ×500 (1/2 縮寫)
As=2.43%, C=0.12%
1200°C×6hr. 爐冷
鋼表面直下のスケール層の組織
研磨のまゝ

寫眞 6 ×65 (1/2 縮寫)
As=2.43%, C=0.12%
1200°C×6hr. 爐冷
スケール層直下の鋼表面に
於ける As の濃化組織
5% ピクリン酸アルコール

* 分析結果は 0.01% 以下である。 ** 840°C

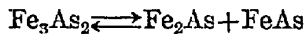
第 1 表

腐 蝕 液	腐・蝕 方 法	Fe ₂ As	FeAs
赤血鹽アルカリ水溶液	常 温 1~2 sec	無 色	淡 褐 色
〃	〃 7~8 sec	淡 褐 色	〃 色
〃	煮沸液中 30~40 sec	紫 黒 色	黒 色(強く侵される)
〃	〃 1~1.5min	濃 黒 色	〃 色
硝酸アルコール	常 温 2min	淡 青 色	無 色
ピクリン酸アルコール	〃 5min	無 色	〃 色
沃 度 溶 液	〃 1min	無 青 紫~赤 色	〃 色
腐 蝕 せ ず	—	無 色	〃 色

及び 1,000°C に 10hr 保持したものにつきその顕微鏡組織を調べたが何れの場合も Fe₂As の初晶及びフェライトと Fe₂As との共晶組織であつて新相は見出されなかつた。

次に (As=45.7%, C=0.037%) の試料を N₂ 瓦斯中にて 1,050°C に加熱熔融せしめた後 1°C/1~2min の冷却速度で 750°C 迄徐冷し以下爐冷したものは樹状晶と共晶の組織であつた。

Hansen¹¹⁾ 或は Jänecke¹²⁾ の状態図によれば若しこの樹状晶が Fe₃As₂ であるとすれば 795°C に於て



なる共析反応によつて Fe₃As₂ の樹状晶中に共析組織が生成する筈であるが上記の試料に於ては斯様な組織は見られなかつた。此の點 Fe₃As₂ に関しては更に研究の餘地があると考えられる。

III. 結 言

(1) 酸化性雰囲気中に於て含砒鋼材を高温に加熱した場合スケール層直下の鋼材表面に生成する青灰色介在物は大部分 Wüstite で一部分 Magnetite であり、これは As を含有しない鋼材に於ても同様に生成する一般的酸化現象で As には無関係である。

(2) 酸化性雰囲気中に於て含砒鋼材を高温に加熱した場合鋼材表面に As が濃化するがその結果生成する相は As により飽和せられたフェライトの樹状晶及びこれと Fe₂As との共晶組織迄であつて FeAs は生成しない。

(3) Fe₃As の組成に近い Fe-As 2 元合金を硼酸中に於て長時間加熱したが Fe₃As は見出されなかつた。

(4) Fe₂As 及び FeAs の種々の腐蝕液による着色差を確かめ此等が青灰色介在物でないことを確認した。

(5) Fe₂As と FeAs との間の平衡状態圖に關しては未だ研究の餘地がある。

本研究は〔鋼材の品質及び歩溜り向上に關する研究〕なる綜合研究課題の一部として行つたもので文部省科学研究費の援助を受けたことに對し深く謝意を表します。

(昭和 27 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 前川静彌: 金屬, 9 (1951) 620
- 2) L. B. Pfeil: J. Iron and Steel Inst. 1 (1931) 237
- 3) 澤村 宏, 何澤 明: 鐵と鋼, 29 (1943) 307
- 4) J. W. Mellor: Inorganic and Theoretical Chemistry K 133, 224
- 5) P. Berthier: Ann. Chem. Phys. 62 (1830) 113
- 6) 丹羽貴知識: 日本鐵鋼協會, 日本金屬學會北海道支部共同講演會發表 (昭和 26 年 7 月)
- 7) Descamps: Comptes Rendus, 86 (1878) 1066
- 8) K. Friedrich: Metallurgie, 4 (1907) 129
- 9) P. Oberhoffer u. A. Gallaschik: St. u. Ei. 56 (1923) 398
- 10) 澤村 宏, 盛 利貞, 深瀬 徹, 山本俊二: 日本鐵鋼協會講演會發表 (昭和 26 年 4 月)
- 11) M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, (1936) 180
- 12) E. Jänecke: Kurzgefasste Handbuch aller Legierungen, (1937) 199.