鋼の脱炭について

岡 本 正 二* 小 沢 幸 正*

Masazō Okamoto and Yukimasa Ozawa : On the Decarburization of Steel.

(1) The hyper-eutectoid steel is more difficult to decarburize than the eutectoid steel in spite of its higher carbon content probably because of the finer austenitic grain size in the former. (2) When special element is added in steel, the decarburization is reduced in proportion to the intensity of the affinity between carbon and the special element. Ni has a weak affinity for carbon, but it retards the decarburization a little for it refines somewhat the austenitic grain size. Mn coarsens the austenitic grain size, but it retards the decarburization probably because of the affinity for carbon. Cr makes the decarburization very difficult, for it has a strong affinity for carbon and also refines strongly the austenitic grain size. (3) On the prevention of oxidation the packing materials give the best result in CaO powder followed by MgO, Al_2O_3 , SiO_2 and then Fe_2O_3 . Especially, when CaO is used the surface of the steel has not yet lost the metallic lustre even after heated at 1000° for 2 hours. Furthermore the decarburization of steel is strongly promoted by using CaO. Hence, it is very effective for non-oxidation decarburization. (4) Both the intensity of the affinity of W for carbon and that of the action of W to refine the austenitic grain size are almost equal to those of

Cr, notwithstanding W has for weaker action to retard the decarburization than Cr. It is probably because in the same weight percentage the number of W atom is far fewer than that of Cr atom.

(Received October 27, 1949)

I. 緒 言

鋼の脱炭は工業上重要な問題であつて種々の研究があるが、その多くは單に脱炭の多少に関する觀察的な報告に止まり、脱炭に及ぼす各種因子の影響についてはあまり考察されていない。そこで著者等は種々の炭素鋼や高炭素特殊鋼について、オーステナイト結晶粒の大小や添加元素と炭素との親和力の強弱等の諸因子が脱炭に如何なる影響を及ぼすかを検討した。

II: 炭素鋼の脱炭と炭素含有量の関係

(1) 実験方法

Table 1 に示すような組成と硬度をもつ亜共析、共析及び過共析の 3 種の炭素鋼を直径、高さともに 10mm の円筒形としたものを試料とし、エメリー紙 0.2 番まで磨き、予め 1000° に 2 時間焙焼した磁性ポートに載せて空気中で 875°, 900°, 925°, 950°, 975° 及び 1000° に何れも 2 時間加熱し、炉冷却試料表面に生じた酸化層をこれに続く脱炭層を傷けぬように注意して除き、マイクロメーターで酸化侵蝕の深さを求め、更に試料を半分に切断し、酸化層除去後の試料表面から内部組織までの距離を測微計で測つて脱炭層の深さを求めた。また試料はオーステナイト状態で加熱したものであるから、脱炭はオーステナイト結晶粒度とも密接な関係にあるものと考えられるので、950° と 1000° で実験した試料をそれぞれ元の温度に再加熱し 10 分間保持後油焼入して、それらの温度におけるオーステナイト結晶粒度を学振法によつて測定して、その脱炭に及ぼす影響を調べた。

Table 1

Specimen	Chemical Composition (%)					Hardness (Rc)
	C	Si	Mn	S	P	
I	0.55	0.22	0.58	0.010	0.039	7.5
II	0.86	0.19	0.39	0.016	0.013	9.5
III	1.05	0.24	0.36	0.016	0.011	11.4

炭層を傷けぬように注意して除き、マイクロメーターで酸化侵蝕の深さを求め、更に試料を半分に切断し、酸化層除去後の試料表面から内部組織までの距離を測微計で測つて脱炭層の深さを求めた。また試料はオーステナイト状態で加熱したものであるから、脱炭はオーステナイト結晶粒度とも密接な関係にあるものと考えられるので、950° と 1000° で実験した試料をそれぞれ元の温度に再加熱し 10 分間保持後油焼入して、それらの温度におけるオーステナイト結晶粒度を学振法によつて測定して、その脱炭に及ぼす影響を調べた。

(2) 実験結果とその考察

酸化侵蝕の深さを測定した結果は Fig. 1 の如くであつて、その値は何れも小さく、従つて各試料相互間の差異も極めて小さい。

Fig. 1 Effect of Carbon on the Depth of the Oxidized Layer.

脱炭層の深さを測定した結果は Fig. 2 の如くであつて、0.86% C 試料が最も脱炭し易く、1.0% C 試料はこれに次いで脱炭し易く、また 0.55% C 試料は最も脱炭し難い。即ち共析鋼附近までは炭素含有量が増すほど脱炭し易くなるが、更に炭素含有量が増えて過共析鋼となると却つて脱炭し難くなる傾

向がある。またオーステナイト結晶粒度を測定した結果は Fig. 3 の如くであつて、炭素含有量が増すほど結晶粒は細くなり、1.05% C 試料ではその程度が比較的著しい。

ところで炭素含有量の高い鋼ほど脱炭層における炭素濃度の勾配が大きいため脱炭し易くなるのではないかと考え

Fig. 2 Effect of Carbon on the Depth of the Decarburized Layer.

Fig. 3 Effect of Carbon on the Austenitic Grain Size.

りオーステナイト結晶粒が可成細かいから、その脱炭を妨げる作用が比較的炭素含有量が高いという脱炭に都合の良い条件を克服して作用するために脱炭し難くなったものと解される。また 0.55% C 試料はオーステナイト結晶粒こそ可成粗いが、何分にも炭素含有量そのものが低いため最も脱炭し難いものであろう。

なお Jominy⁽⁵⁾の実験結果でも過共析鋼は共析鋼より脱炭し難いとされ、この点本研究の結果と一致しているが、持田氏⁽⁶⁾の報告のように過共析鋼の方が脱炭し易い例もあるから、実験条件や測定方法の差異による影響を注目すべきであり、また前述の如くオーステナイト結晶粒度の影響も無視することは出来ないと考えられる。

- (1) D. H. Rowland, C. Uthgrove, Trans. Amer. Soc. Metals, 24 (1936), 96.
- (2) E. Houdremont, H. Schrader, Trans. Mitt. Krupp, 6 (1938), 139.
- (3) 持田, 本誌, 6 (1942), 171.
- (4) 岡本, 石井, 本誌, 12 (1943), 12.
- (5) W. E. Jominy, Engng. Res. Bull., Am. Arber, 18 (1931), 24.
- (6) 持田, 鉄と鋼, 27 (1941), 260.

III. 高炭素特殊鋼の脱炭に及ぼす添加元素の影響

(1) 実験方法

原料は鑄鉄 (3.7 C, 0.19 Si, 0.04 Mn, 0.093 S, 0.087 P, balance Fe) と電解鉄 (0.02 C, 0.01 Si, 0 Mn, 0.004 S, 0.005 P, balance Fe) であつて、これにモンド Ni, 電解 Mn 及び電解 Cr を用いて Table 2 に示す 4 種の試料を得るように適当に添加したものを、タンマン炭素抵抗炉で熔

Table 2

Specimen	Carbon and Addition Elements (%)	Annealed State Hardness (Rc)
A	1.1%C —	10.9
B	1.1%C 1%Ni	11.3
C	1.1%C 1%Mn	11.5
D	1.1%C 1%Cr	12.2

解して直径 12mm の金型に鑄造した後、木炭粉末中で 800° に 30 分間焼鈍した。次に試料の大きさや表面仕上を II と同様にし、予め 900° に 5 時間焙焼した Fe_2O_3 粉末 (紫鉄) を内径 20mm の鉄製円筒に入れ、試料をこの中に埋め鉄の蓋で密閉して II と同様の温度及び時間に加熱後炉冷したものについて、II と同様の測定を行つた。

(2) 実験結果とその考察

試料は Fe_2O_3 粉末中で加熱したため酸化による表面の凹凸が甚しく、酸化侵蝕の深さは各試料相互間についての明瞭な関係が得られなかつた。脱炭層の深さを測定した結果は Fig. 4 の如くであつて、Ni は稍々脱炭を妨げるが、Mn は脱炭を妨げる作用強く、また Cr は Mn よりも一層著

Fig. 4 Effect of Various Addition Elements on the Depth of the Decarburized Layer.

力のある特殊元素が添加されていれば、その親和力の強弱に應じて拡散に難易を生ずるものと考えられる。Ni は鋼の中に炭化物として現われることがなく、しかも Ni_3C が極めて不安定であることから明かなように炭素との親和

力が弱いから、この点のみよりすれば脱炭には殆んど影響がない筈であるが、実際には稍々脱炭を妨げる作用を示すのは主として Ni を添加したためにオーステナイト結晶粒

Fig. 5 Effect of Various Addition Elements on the Austenitic Grain Size.

が稍々細かくなつたことによるものであろう。Mn は結晶粒を可成粗大化するにも拘らず脱炭を妨げる作用が強いのは Mn も鋼の中に炭化物として現われることではないが、 Mn_2C が比較的安定であることから明かなように Ni よりも炭素との親和力が強いから、その影響によるものであろう。また Cr は脱炭防止に甚だ有効であるが、これは Cr が鋼の中で Cr_4C , Cr_7C_3 等の安定な炭化物を作ることからも明かなように炭素との親和力が著しく強い上に結晶粒を著しく微細化するからこの両作用が相俟つて影響するためであらうと解される。

IV. 簡単にすることの出来る無酸化脱炭の方法

以上の実験は空気中や Fe_2O_3 粉末中で行つたため試料が酸化したが、鋼材を酸化させずに脱炭のみをよく進行させることは、例えば変圧器用の珪素鋼板を焼鈍する場合のように工業上重要な問題であり、また脱炭の研究を進める上にも甚だ都合が良いものと考えられる。これについては従来光輝焼鈍として、鋼材を各種の保護ガスや鑄鉄屑中で加熱する方法が用いられているが著者等は新たに簡単にすることが出来、しかも優秀な結果が得られる無酸化脱炭の方法について二、三の実験を試みた。

(1) 実験方法

III で使用したのと同じ鉄製円筒の充填物質として Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 及び CaO 粉末 (何れも工業用) を選び、これをそれぞれ 1000° に 2 時間焙焼して 50 メシの篩にかけた。次にこの中にエメリー紙 02 番まで磨いた III で使用したのと同じ 1.1%C 鋼を埋め、鉄の蓋で密閉して 1000° に 2 時間加熱後炉冷したものについて、酸化侵蝕の深さや脱炭層の深さを測定した。なお比較のため空気中でも同様の加熱を行つてみた。

(2) 実験結果とその考察

測定結果は Fig. 6 の如くであつて、 Fe_2O_3 は空気中の場合よりも著しく酸化と脱炭を進行させるが、他の充填物質は何れも酸化の進行を著しく妨げている。また図では明らかでないが Al_2O_3 より MgO の方が、また MgO より CaO の方が酸化防止の点で一層良い結果を示している。

CaO の存在が脱炭を促進することは古くから知られており⁽⁹⁾、また小川氏⁽⁹⁾が木炭や黒鉛の粉末に種々の添加剤を加えたものの中で炭素鋼を加熱した結果では、Ca 塩、特に CaO を添加した場合が試料表面を最も美しく保つと報告されているが、著者等の実験のように CaO 粉末中に試料を埋めて加熱した結果では、表面は僅かに曇つた程度で

(7) E. H. Schulz, P. Niemeyer, Mitt. Vers. Anst. Dortmunder Union, 1 (1923), 110.

(8) W. Baukloh, W. von Kronenfeld, Arch. Eisenhüttenwes., 11 (1937/38), 145.

(9) 岩瀬, 金属の研究, 11 (1934), 117.

(10) 小川, 本誌, 11 (1947), 25.

なお金属光沢を失わず、マイクロメーターでは加熱前後の試料高さに変化が認められない上に、その脱炭促進作用は甚だ強力であつて、無酸化脱炭に著しく有効であることが明らかになった。

Fig. 6 について各種充填物質が酸化や脱炭に及ぼす影響を考察してみるに、 Fe_2O_3 については多くの説明がなされて

Fig. 6 Effect of Various Industrial Packing Materials, which were Roasted at 1000° for 2 hrs and Screened Finer than 50 mesh, on the Oxidation and the Decarburization of 1.1% C Steel.

それらの還元は起らない。一方、鋼の酸化層は良く発達した状態では3層をなし、外層は Fe_2O_3 (中性)、中間層は Fe_3O_4 (弱塩基性)、また内層はウスタイト (弱塩基性) より成るが、CaO 粉末中で加熱した結果のように表面が僅かに曇つた状態は恐らくウスタイトの極めて薄い膜が表面を蔽つていることと思われる。従つてかゝる点よりみれば、充填物質の化学的性質と鋼表面の酸化状態や脱炭の進行状態との間には何等かの関係があるものと考えられるが、その詳細は今後の研究に俟たねばならない。

V. 高炭素 Cr 鋼及び高炭素 Cr-W 鋼の脱炭

(1) 実験方法

原料はIIIで使用した鑄鉄の他に軟鋼 (0.23C, 0.29Si, 0.40 Mn, 0.05 S, 0.03 P, balance Fe) を用い、これに電解 Cr やフェロ W (81.23W, 1.15C, balance Fe) を Table 3

Table 3

Specimen	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbon and Addition Elements	C	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	Cr	0	1	3	5	0	1	3
(%)	W	0	0	0	0	1	1	1
Hardness (Re)		15.1	20.0	20.5	24.9	15.8	20.5	22.2
							27.7	

に示す 8 種の試料を得るように適当に添加して、IIIと同様の方法で溶解、鑄造、焼鈍及び表面仕上を行つた。なお焼鈍後の硬度を Table 3 に示した。鉄製円筒の充填物質と

(11) 菊田, 金属の研究, 7 (1930), 437.

(12) 内藤, 鉄と鋼, 19 (1933), 980.

しては CaO 粉末を用い、これを予め 1000° に 2 時間焙焼し 50 メシの篩にかけてデシケーター中に保存しておき、実験直前に再び 1000° に 10 分間加熱して極力吸湿による影響のないように務め、この中に試料を埋め鉄の蓋で密閉した。次にこれを 925° , 950° , 975° 及び 1000° に何れも 2 時間加熱後炉冷して、脱炭層の深さとオーステナイト結晶粒度を測定した。

(2) 実験結果とその考察

冷却後の試料表面は何れも僅かに曇つた程度で、なお金属光沢を失つていなかった。脱炭層の深さを測定した結果は Fig. 7 の如くであつて、Cr 添加量が増すにつれて著しく脱炭し難くなつてゐる。また Cr 添加量が同一のときは Cr 鋼よりも Cr-W 鋼の方が脱炭し難い。オーステナイト結晶粒度を測定した結果は Fig. 8 の如くであつて、Cr 添

Fig. 7 Effect of Cr and W on the Depth of the Decarburized Layer.

Fig. 8 Effect of Cr and W on the Austenitic Grain Size.

加量が増すほど結晶粒は細くなり、また Cr 添加量が同一のときは Cr 鋼よりも Cr-W 鋼の方が結晶粒が細くなる傾向がある。1% W 鋼と 1% Cr 鋼についてその脱炭を比較してみるに、W と Cr とはオーステナイト結晶粒を微細化する作用は Fig. 8 より明らかなように略々同程度であり、

また炭素との親和力の強さも殆んど同程度であるにも拘らず、W は Cr よりも脱炭を妨げる作用が著しく弱い。W の原子量は 183.92 であるが、Cr のそれは 52.01 であるから、同じ 1% の添加でも W の原子数は Cr のその約 1/3.5 に過ぎない。従つてこの点も脱炭の難易に影響するものと考えられる。

Cr が鋼の脱炭を著しく妨げるとする研究は数多くあつて(7)(8)(13)(14)、これには異論がないが、W の影響については各研究者の報告が必ずしも一致しない。Jominy⁽⁵⁾によれば W 鋼は燃焼ガス中で加熱した場合は脱炭し易く、水素中

(13) E. D. Campbell, J. F. Ross, W. L. Fink, J. Iron Steel Inst., 108 (1923), 179.

(14) W. Baukloh, H. Guthmann, Arch. Eisenhüttenwes., 9 (1935/36), 201.

で加熱した場合は逆に脱炭し難いとされているが、一般に酸化を伴うときは脱炭し易く⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾、無酸化の状態では殆んど影響がないか⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾、或いは脱炭し難くなっている⁽¹⁴⁾。また先に粒度測定のため950°と1000°から焼入したCr鋼を村上氏液で腐蝕してCr炭化物の析出状態をみるに、3%Cr鋼では僅かであるが、5%Crともなれば内部には微細なCr₇C₃が多く析出し、脱炭層では表面に近づくにつれて次第にこれが減少している。Cr₇C₃は安定な炭化物であるが、脱炭のため周囲のオーステナイトの炭素濃度が減ればこれに溶け込んで脱炭を進める。

VI. 総 括

以上の結果を要約すれば次の如くである。

(1) 過共析鋼は共析鋼よりも炭素含有量が高いにも拘らずこれよりも脱炭し難いが、これはオーステナイト結晶粒が過共析鋼では共析鋼よりも微細であつて、その脱炭を妨げる作用によるものと解される。

(2) 鋼に特殊元素が添加されているときは、他の條件が一定ならば、その特殊元素と炭素との親和力の強弱に應じ

て脱炭に難易を生ずる。Niは炭素との親和力が弱いのに稍々脱炭を妨げるのは、Niを添加したためにオーステナイト結晶粒が稍々細くなつたことによるものであろう。Mnは結晶粒を可成粗大化するにも拘らず脱炭を妨げるのは、Mnと炭素との間に存在する親和力の影響によるものであろう。またCrが脱炭防止に甚だ有効であるのは、炭素との親和力が強い上に、結晶粒を微細化する作用も強いためであると解される。

(3) 鉄製円筒内の充填物質は、酸化防止の点ではFe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaOの順に後のものほど良い結果を示し、特にCaOを使用したときは1000°に2時間加熱した後でも鋼表面はなお金属光沢を失つていなかった。また脱炭促進の点ではAl₂O₃、MgO、SiO₂、Fe₂O₃、CaOの順に後のものほど良い結果を示し、特にCaOは著しく脱炭を促進する。従つてCaOは無酸化脱炭に甚だ有効である。この結果は充填物質と鋼の酸化層との化学的性質に関係があるものと思われる。

(4) WとCrとは共に炭素との親和力の強さやオーステナイト結晶粒を微細化する作用の強さも略々同程度であるにも拘らず、WはCrよりも脱炭を妨げる作用が著しく弱いのは、同一量ではWの原子数がCrのそれよりも著しく少いためであらう。

(15) E. Houdremont, Diplomarbeit. Tech. Hochschule Berlin, (1931), 301.

(16) A. Johansson, R. von Seth, J. Iron Steel Inst., 114 (1926), 295.