

要約される。

1) 本邦に於ける市販 Zr 母合金の製法を調査し、且つこれら製品の成分、組成、性質及び歩留を研究した。これによつて本邦の母合金製造の技術水準を窺知することが出来、又製品の優劣、及び將來の研究すべき方向を指向した。

2) 鎌静鋼塊の健全性は、Zr 處理によつて改良されるが、その程度は Al 添加に比し特に優れているとは認められない。

3) Zr の脱酸能力は Al よりや劣る程度であるが、脱窒能力はかなり強く、殊に鋼中の可溶窒素の分析値を

著しく減少させ、N を安定化する効果がある。

4) 適當に處理すれば、脱硫作用も明かに認められ、又鋼中の非金属介在物をかなり減少させることが出来る。

5) Zr 處理を行つた鐵鋼中に存在する可能性のある種々の Zr 介在物について、その形態を試験した。

なお、次報には鐵鋼の顯微鏡組織及び變態點に及ぼす少量の Zr の影響と、炭素鋼及び低合金構造用鋼の機械的性質等について報告する豫定である。(昭和 25 年 5 月
寄稿)
(本報引用文献は第Ⅲ報に掲げる)。

鐵鋼の材質に及ぼす酸素の影響 (II)

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

齋 藤 泰 一*

INFLUENCE OF OXYGEN ON THE PROPERTIES OF IRON AND STEEL (II)

Taiichi Saito

Synopsis:

In the first report, experiments on the influence of oxygen on the grain size and hardenability of pure carbon steel was described in detail, that is, in pure carbon steels, grain size is influenced by the presence of oxygen, moreover, hardenability is distinctly retarded with an increase of oxygen content.

However, in commercial steels, as various alloying elements are contained, it is necessary to clarify the influence of oxygen on these steels containing the third element, and then to apply the most appropriate refining method to make these steels.

In this second report, the author has tried to study these influences on pure nickel steels containing a certain amount of carbon and various amounts of oxygen.

Results obtained are as follows:

1) Pure nickel steels containing a little oxygen and much oxygen have greater tendency to form grain growth at the temperatures between 930°C and 1050°C than that containing medium amount of oxygen.

2) In pure nickel steels containing a little nickel and much oxygen, abnormal structure is apt to appear in the carburized samples; however, even if nickel content increases in the steel containing much oxygen, abnormal structure is not observed.

3) Pure nickel steels containing much oxygen have distinctly lower hardenability; however, even if nickel content increases in such steels, they become to have the same hardenability as that containing less oxygen.

4) From above mentioned facts, it is revealed that nickel neutralizes the injurious effects of oxygen in steel.

On the other hand, it is said that flakes are apt to break out in nickel steels; therefore, it is thought that the practical refining of nickel steels has to be performed chiefly to remove hydrogen, even though it causes an increase of oxygen to some extent.

However, it has not yet been clarified that whether these results depend upon only the effect of oxygen content or not.

* 新扶桑金屬工業、吹田製作所

I. 緒 言

實際熔銅を精錬する場合には精錬方法の如何によつて熔銅の酸素量に多寡を生ずる。こゝに生じた酸素量の差は固より僅少のものではあるが、しかも尙酸素量の高い銅材はその材質に缺陷を生ずることが明かに認められている¹⁾。

しかばこれら酸素量の多寡がどの程度銅材の諸性質に影響を與えるものであるか、これを定量的に究明せんとして本研究を始めたのである。

既に第I報²⁾に於ては純鐵一炭素一酸素系合金で特に酸素量のみを任意に變えた試料を熔製して實驗した結果、銅中に含有する酸素は明かにその結晶粒度並びに焼入性に影響を及ぼすことを報告した。即ち純炭素銅に於て、酸素の分布状態によりその結晶粒度に差異を生ずる。又酸素量の大なるもの(>0.01% O)は異常銅になり易い。次に焼入性に就ては酸素量が大であれば著しく阻害されるが、結晶粒度が小で且不均一なものでも酸素量が小であるものは焼入性が著しく良好である。

この結果は飽く迄純炭素銅に就て酸素の影響を示すものである。しかしながら普通の鋼材には種々なる元素を含有するものであり、これら第三元素を含有する銅に就て酸素の影響を定量的に明かにし、しかる後夫々の銅種に應じて適正なる精錬方法を講すべきである。

よつて本報告に於ては特に酸素との親和力の小なるニッケルを含有する銅の材質に及ぼす酸素の影響に就て實驗を行つた。即ち純炭素銅中に一定量のニッケルを含有せしめ、しかも酸素量を任意に變化させた試料を熔製しこれを用いて結晶粒度並びに焼入性に及ぼす酸素の影響に就て實驗した。その結果、純ニッケル銅に於ても亦酸素が種々なる影響を及ぼすことを知つたのでそれに就て報告する。

II. 實 驗 方 法

本研究に用いた試料の熔製方法は第I報に述べたと略々同様である。即ち下記成分の電解鐵を用いて純炭素銅(0.4% C)を熔解して置き一定量の電解ニッケルを添加したものに(本實驗に於ては0.5, 1.5, 2.5% Ni)酸素量を任意に變化して含有させたのである。

| 成分% | C | Si | Mn | P | S | Ni | Fe |
|--------|------|------|----|-------|-------|-------|------|
| 電解鐵 | 0.04 | 0.03 | tr | 0.045 | 0.023 | — | — |
| 電解ニッケル | 0.10 | 0.04 | tr | tr | 0.027 | 99.12 | 0.14 |

極微量の酸素量を含有するものは、純鐵に炭素を含有させた試料約300grをマグネシヤ坩堝に入れ真空熔解爐を用いて熔解する。しかして熔銅中に含有する酸素を炭素と反応させて抽出する。これに一定量の炭素及びニッケル量を添加して成分を調整した。

普通の銅と略々同量の酸素を含有するものは電解鐵約300grをマグネシヤ坩堝に入れタンマン爐を用いて熔解し、一定量のニッケルを添加する。更に電解鐵と炭素とより豫め作つて置いた高炭素鐵(3~4% C)を添加して一定量の炭素量にした。

次に多量の酸素を含有するものは、タンマン爐で高炭素鐵を熔解し、これに一定量のニッケルを添加してから更に酸素を多量に含有する電解鐵を一定量の炭素量になる迄添加して作製した。

かくの如くして熔製した三種の純ニッケル銅で、それぞれ酸素量を異にする九種の試料の化學成分を第I表に示す。尙酸素の定量には炭素螺旋式真空熔融法³⁾を用いてその含量を決定した。

第I表 試料の化學成分

| 試料 | C | Si | Mn | P | S | Ni | O |
|----|------|------|----|-------|--------|------|--------|
| 1 | 0.42 | 0.02 | tr | 0.040 | 0.011 | 2.30 | 0.0002 |
| 2 | 0.41 | 0.02 | tr | 0.041 | 0.013 | 2.27 | 0.002 |
| 3 | 0.38 | 0.02 | tr | 0.040 | 0.028 | 2.88 | 0.007 |
| 4 | 0.42 | 0.06 | tr | 0.042 | 0.012 | 1.65 | 0.0001 |
| 5 | 0.38 | tr | tr | 0.031 | 0.015 | 1.56 | 0.001 |
| 6 | 0.38 | tr | tr | 0.014 | 0.0013 | 1.42 | 0.008 |
| 7 | 0.43 | 0.06 | tr | 0.032 | 0.014 | 0.53 | 0.0001 |
| 8 | 0.40 | 0.02 | tr | 0.030 | 0.024 | 0.50 | 0.002 |
| 9 | 0.41 | 0.02 | tr | 0.028 | 0.023 | 0.58 | 0.008 |

これらの試料を用いて固體滲炭劑(木炭60%, 炭酸バリウム40%の混合)による滲炭粒度並びに各種溫度より油冷したものに就きその焼入性を調査した。

III. 實驗結果並びに考察

これら酸素量を異にする純ニッケル銅を一定の鍛造比(10:1)に加工したものに就て、930°C, 1050°Cの二種の溫度に於ける滲炭法による結晶粒度を測定し、又これらの溫度から油中に急冷した焼入組織を調べた結果を線括して第2表に示す。尙滲炭並びに焼入に使用した試料の寸法は6mmφ×10mmである。

i) 酸素量と結晶粒度との關係。

第2表に示す如く酸素量と結晶粒度との間には次の如き關係が認められる。

i) Ni=2.5% の場合

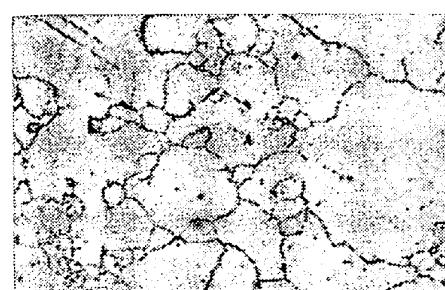
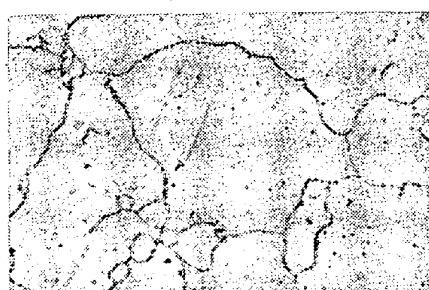
第1圖にNi=2.5%の場合の顯微鏡寫真を示す。

第2表 實驗結果

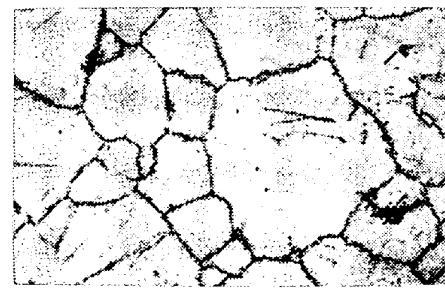
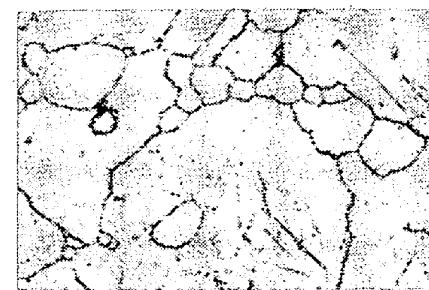
| 試料 | 成分 Wt% | | | 滲炭粒度 | | 焼入組織(油冷) | | 備考 | 註 |
|----|--------|------|--------|----------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------|------|---|
| | C | Ni | O | 930° | 1050° | 930° | 1050° | | |
| 1 | 0.42 | 2.30 | 0.0002 | G1(100) | G0(100) | M(95) S(5) | M(100) | | 例 G1(30) G6(70) は 粒度番号 1 が 30%, 6 が 70% の混粒を示す。 |
| 2 | 0.41 | 2.67 | 0.002 | G1(90) G3(5) G7(5) | G1(90) G5(10) | M(80) S(20) | M(100) | | S: ソルバイト F: フェライト P: パーライト M: マルテンサイト T: トルークサイト W: ウィドマンステッテン |
| 3 | 0.38 | 2.88 | 0.007 | G1(90) G5(10) | G1(80) G2(20) | M(60) T(35) F(5) | M(90) W(10) | | 例 M(70) T(10) S(20) は M70%, T10%, S 20% の組織を表す。 |
| 4 | 0.42 | 1.65 | 0.0001 | G1(30) G3(40) G6(30) | G1(100) | M T(點在) | M(100) | | |
| 5 | 0.38 | 1.56 | 0.001 | G1(85) G4(10) G7(5) | G1(80) G3(20) | M(70) T(10) S(20) | M T(5) W(2) | | |
| 6 | 0.38 | 1.42 | 0.008 | G1(60) G7(40) | G1(80) G3(20) | M(20) T+F(80) | M+T | 異常組織 | |
| 7 | 0.43 | 0.53 | 0.0001 | G1(90) G4(10) | G1(95) G4(5) | M T(點在) | M(100) | | |
| 8 | 0.40 | 0.50 | 0.002 | G1(40) G7(60) | G1(80) G3(20) | M(15) T(10) F+P(75) | M(80) T(15) W(5) | | |
| 9 | 0.41 | 0.58 | 0.008 | G1(50) G7(50) | G1(100) | F+P(100) | M(70) T(10) W(20) | 異常組織 | |

第1圖 純ニッケル鋼 ($C=0.40\%$ $Ni=2.50\%$) の滲炭粒度

930°C (6hr) 滲炭 × 100 (ピクリン酸ソーダ)



1050°C (6hr) 滲炭 × 100 (ピクリン酸ソーダ)

No.1
[O]=0.0002%No.2
[O]=0.002%No.3
[O]=0.007%

930°C に於ては酸素量小なるものは均一な大粒 (G1) のみであり、酸素量中なるものは大粒 (G1) と中粒 (G3) と細粒 (G7) との混粒であるが、中粒細粒は少い。酸素量大なるものは大粒 (G1) と中粒 (G5) の混粒であるが細粒を含まない。

又 1050°C に於ては酸素量小なるものは均一な大粒 (G0), 酸素量中なるものは大粒 (G1) と中粒 (G5), 酸素量が大になると再び大粒 (G1, 2) のみとなつてゐる。

ii) $Ni=1\cdot5\%$ の場合

第2圖に $Ni=1\cdot5\%$ の場合の顯微鏡寫真を示す。930°C に於ては酸素量小なるものは大粒 (G1) と中粒 (G3) と細粒 (G6) との混粒、酸素量中なるものでは大粒 (G1), 中粒 (G4), 細粒 (G7) の混粒であり、酸素量大なるものでは大粒 (G1) と細粒 (G7) との混粒になつてゐる。

又 1050°C に於ては酸素量小なるものでは均一な大粒 (G1) のみであるが、酸素量中及び大なるものでは大粒 (G1) と中粒 (G3) との混粒である。

iii) $Ni=0\cdot5\%$ の場合

第3圖に $Ni=0\cdot5\%$ の場合の顯微鏡寫真を示す。930°C に於ては酸素量小なるものでは大粒 (G1) と中粒 (G4), 酸素量中及び大なるものでは大粒 (G1) と細粒 (G7) との混粒である。

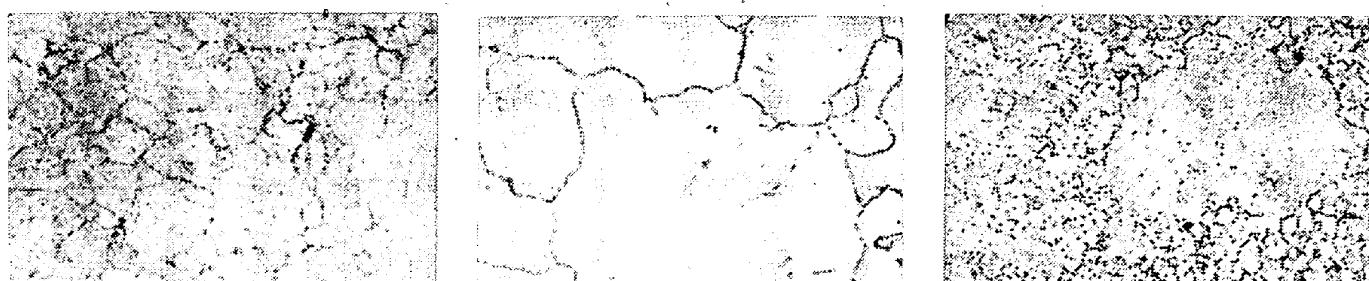
又 1050°C に於ては酸素量小なるものは大粒 (G1) と僅少の中粒 (G4) であり、酸素量中なるものでは大粒 (G1) と中粒 (G3) との混粒であるが、酸素量大なるものに均一な大粒 (G1) のみとなつてゐる。これら純ニッケル鋼に於ける結晶粒度の差異並びに混粒度がすべて酸素量及びニッケル量の變化によるものであるとは云い得なくとも、酸素量の小なるものは結晶粒を齊え、又酸素量が大であつてもニッケル量が増加するに従つて細粒が減少し粒度を均一に齊える傾向が伺える。又酸素量の小及び大なるものは 930°C と 1050°C との間に於て酸素量中なるものより急激な結晶粒の成長を起していることが何れのニッケル量についても云えるが、このことは純炭素鋼に就て第1報に述べたことと全く一致するものである。

次に特に注目すべきことは、 $Ni=0\cdot5\%$ 及び、 $Ni=1\cdot5\%$ のものに於て酸素量の大なるときに滲炭組織が異常性を呈しているに對して、 $Ni=2\cdot8\%$ のものでは、たゞえ酸素量が大であつても異常組織を示していないことである。このことはニッケル量の増加が酸素の影響を緩和するものであるとも云えることである。

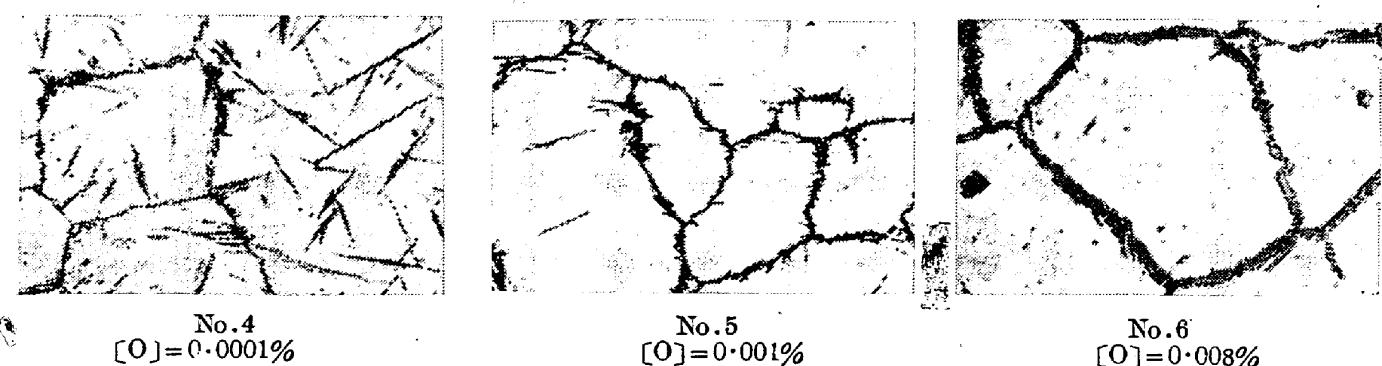
猶 930°C の滲炭層で過共析部分の深さはニッケル量の如何に關せず酸素量の大なるもの程淺くなつてゐることが認められるが、このことは Oberhoffer⁴⁾ が種々なる合金鋼に就て認めていることと一致する。

第2圖 純ニッケル鋼 ($C=0\cdot40\%$ $Ni=1\cdot50\%$) の滲炭粒度

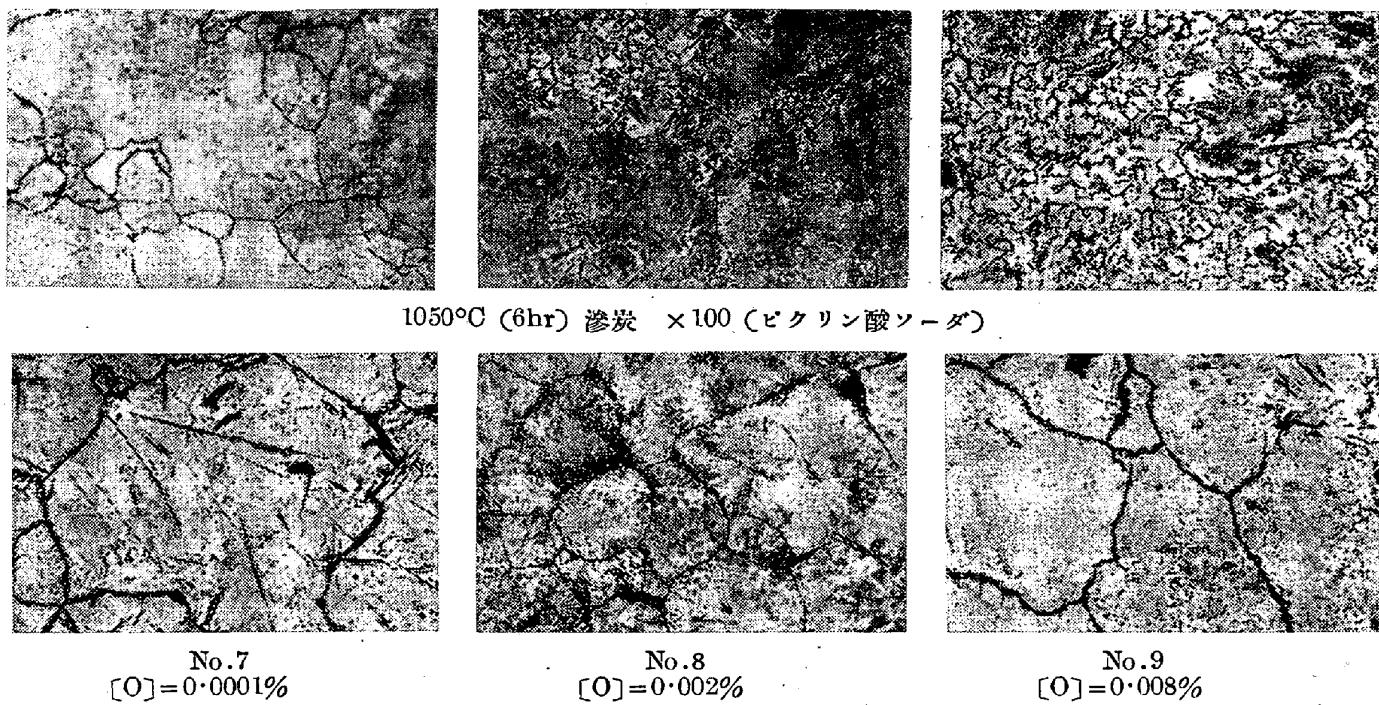
930°C (6hr) 滲炭 $\times 100$ (ピクリン酸ソーダ)



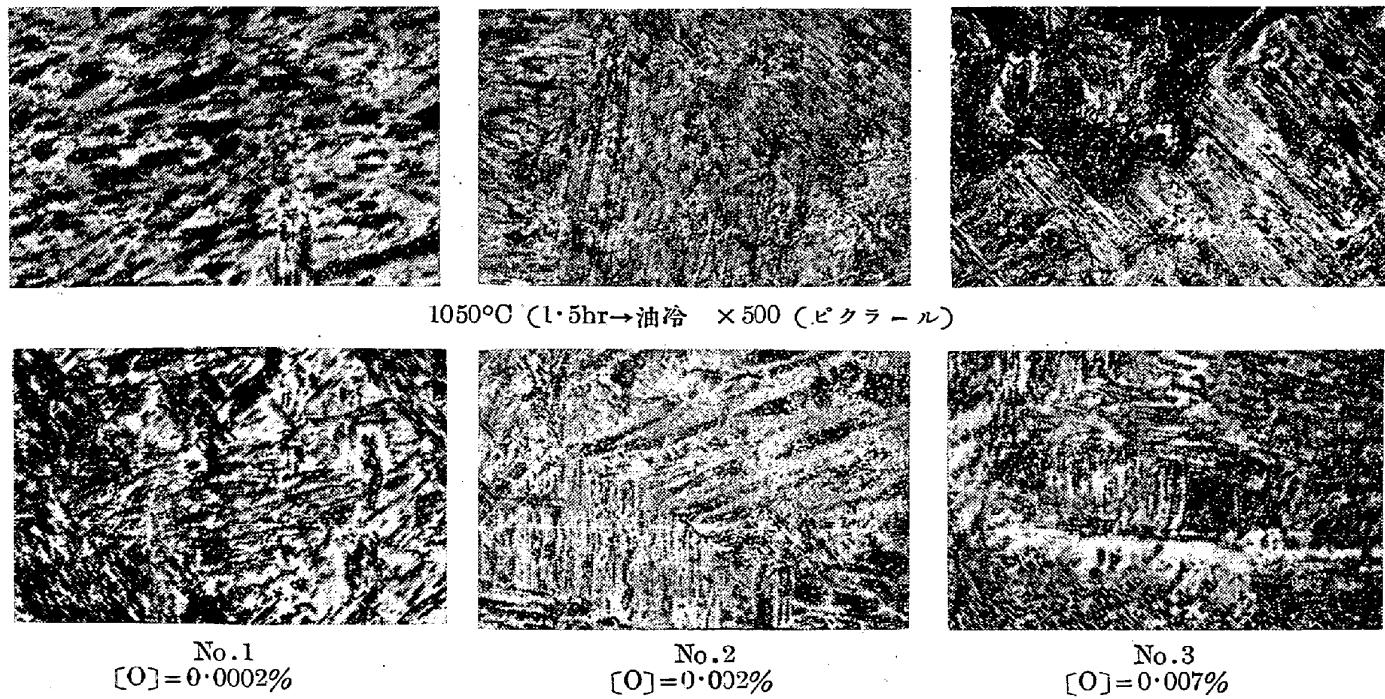
1050°C (6hr) 滲炭 $\times 100$ (ピクリン酸ソーダ)



第3圖 純ニッケル銅 ($C=0\cdot40\%$ $Ni=0\cdot50\%$) の滲炭粒度
930°C (6hr) 滲炭 $\times 100$ (ピクリン酸ソーダ)



第4圖 ニッケル銅 ($C=0\cdot40\%$ $Ni=2\cdot50\%$) の焼入組織
930°C (1.5hr) →油冷 $\times 500$ (ピクラール)



2) 酸素量と焼入性との関係

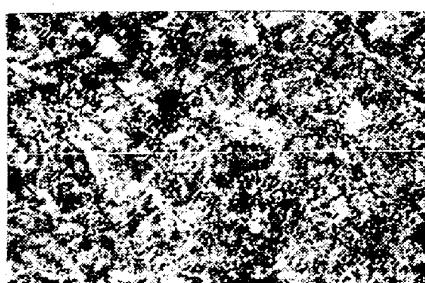
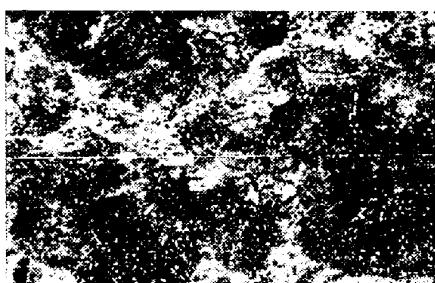
第2表に示した結果から明かであるが、これを次に述べる。

i) $Ni=2\cdot5\%$ の場合

第4圖に $Ni=2\cdot5\%$ の場合の焼入組織の顕微鏡写真を示す。930°C 油冷の場合には酸素量小なるものはマ

ルテンサイト地に少量のソルバイトを生じているが、酸素量中なるものはソルバイトの量を増し、酸素量大になると、マルテンサイトは減少し、トルースタイトを生じ更に粒界にフェライトを生じている。

1050°C 油冷の場合では酸素量小及び中なるものは何れも均一なマルテンサイト組織であるが、酸素量大なる

第5圖 純ニッケル鋼 ($C=0.40\%$ $Ni=1.50\%$) の焼入組織 930°C (1.5hr) → 油冷 $\times 500$ (ピクラール) 1050°C (1.5hr) → 油冷 $\times 500$ (ピクラール)No.4
[O] = 0.0001%No.5
[O] = 0.001%No.6
[O] = 0.008%

ものではマルテンサイト地に小量のワイドマンステッテン組織を生じている。

ii) $Ni=1.5\%$ の場合

第5圖に $Ni=1.5\%$ の場合の焼入組織の顕微鏡写真を示す。

930°C 油冷の場合には酸素量小なるものはマルテンサイト地に痕跡のトルースタイトを生じているが、酸素量中なるものではマルテンサイトは減少し、トルースタイト、ソルバイトを生じている。酸素量大になるとマルテンサイトは著しく減少し、中央部に一部しか認められず他はトルースタイトとフェライトになつていて。

1050°C 油冷では酸素量小なる場合はマルテンサイトのみの組織であるが、酸素量中なるものではマルテンサイト地に小量のトルースタイトを混じ、更に痕跡のワイドマンステッテン組織が認められる。酸素量の大なるものではマルテンサイト地中にトルースタイトが針状に析出しているのが認められるが、第6圖はこの組織を2500倍にしたもので明かに黒色針状組織がトルースタイトであることがわかる。

iii) $Ni=0.5\%$ の場合

第7圖に $Ni=0.5\%$ の場合の焼入組織の顕微鏡写真を示す。

930°C 油冷の場合、酸素量小なるものはマルテンサイト地に痕跡のトルースタイトを生じている。酸素量中なるものではマルテンサイトは著しく減少し、殆どフェラ

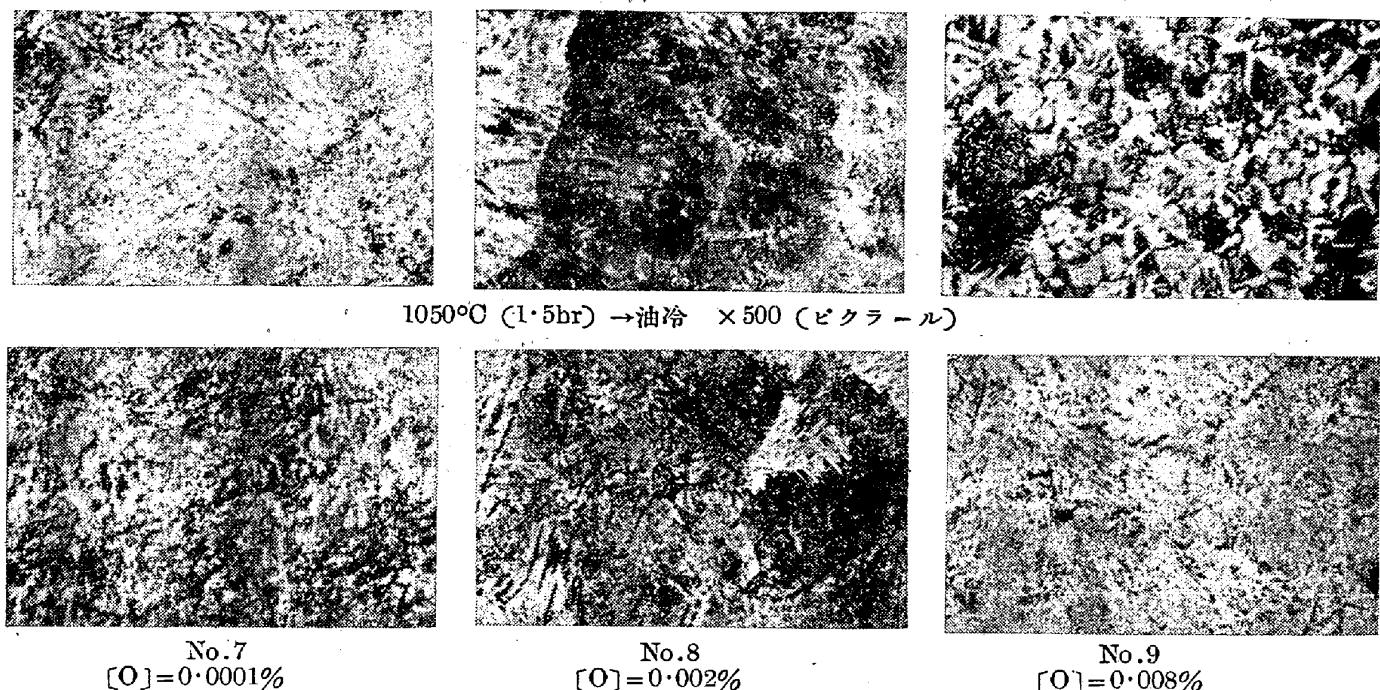
第6圖 純ニッケル鋼 ($Ni=1.5\%$ 試料 No.6)
のマルテンサイト組織の高倍率寫真

イトとパーライト組織になつていて、酸素量が大になると均一なフェライト、パーライト組織で全く焼入性が認められない。

1050°C 油冷では、酸素量小なるものは均一なマルテンサイト組織となつていてが、酸素量中なるもの及び大なるものではマルテンサイト、トルースタイトとワイドマンステッテン組織を生じている。

以上のことから酸素量の小なるものでは、そのニッケル量の多少に關せず、焼入性を著しく良好にするものであるが、酸素量が大になると焼入性は阻害される。即ち

第7図 純ニッケル鋼 ($C=0.40\%$ $Ni=0.50\%$) の焼入組織
 930°C (1.5hr) →油冷 $\times 500$ (ピクラール)



酸素量の大なるものは、酸素量の小なるものよりフェライト、トルースタイトの析出が容易に起る。このことは酸素の存在がかかる焼入性を左右するものであることを明かにしている。しかしながらこれらの酸素が如何なる形で鋼中に存在するかは不明である。Oberhoffer⁵⁾は鋼中の酸素は酸化物の形で存在するものであると云つているが、酸素が原子として鐵格子中に存在するものであるとしても、これらの酸素がフェライト、トルースタイト析出の核として作用すると思われる。又 Thompson⁶⁾による鋼の過熱に關する實驗に於て、酸素が鋼の S 曲線を左に移動させるものであるといつていることからも説明される。

しかしながら酸素量の大なるものでもニッケル量が増加するに従つて焼入性を多少良好にすることが本實驗によつて明かになつた。

故に酸素量の減少すること、ニッケル量の増加することは、結晶粒度と同様、焼入性に對しても全く同様に良好なる効果を齎らすものであることが明かである。このことはニッケル量の増加が第1報に述べた如き酸素の影響を緩和することになる。例えば第1報に述べた酸素量中 ($0.003\% \text{O}$) なる純炭素鋼の 930°C から油冷した組織と本報告に於ける $\text{O}=0.002\%$, $\text{Ni}=0.5\%$ なる純ニッケル鋼のそれとを比較すれば、兩者は略々同一であることがわかる。しかしながら同一酸素量のものに $\text{Ni}=2.6\%$ 入れることにより焼入組織はマルテンサイト

とソルバイト組織に改善される。

更に酸素量の大なる場合、第1報に述べた $\text{O}_2=0.006\%$ なる純炭素鋼の 930°C に於ける滲炭組織は異常組織であるが、本報告に於ける $\text{O}=0.007\%$, $\text{Ni}=2.8\%$ なる純ニッケル鋼のそれは正常組織を示しており、兩者の焼入性を比較すると、前者の 930°C 油冷組織がフェライト、ペーライト組織のみであるに對し、後者のそれはマルテンサイト、トルースタイト組織に少量のフェライトを生じているに過ぎないことから見ても一層明かにされるものである。

かくの如く含ニッケル鋼はたとえ酸素量が多少大であつても恰も酸素量の少いものと同一の結晶粒並びに焼入性を有するものである。

一方含ニッケル鋼が白點を發生し易いことは周知の事實であるが、これらの諸事情を総合するとき多少の脱酸を主とした精錬を犠牲にしても脱水素を注意して行わねばならぬことが解る。

IV. 結 言

酸素量の高い鋼材はその材質に種々なる缺陷を生ずるということが明かに認められているので、これを定量的に究明せんとして、酸素との親和力の小なるニッケルを含有する鋼に就て實驗した結果次のことが明かにされた。

1) 純ニッケル鋼に於て酸素量の小なるものは結晶粒

を均一にする傾向がある。又酸素量の小及び大なるものは $930^{\circ}\sim1050^{\circ}\text{C}$ の間に於て酸素量の中なるものより結晶粒の成長が行われ易い。

2) 純ニッケル銅に於ても含有ニッケル量の少いものは酸素量が大であると異常銅となり易いが、酸素量が大であつてもニッケル量が大であるものは異常銅とはならない。

3) 純ニッケル銅の焼入性も酸素量が大であれば著しく阻害される。しかしながら酸素量の大なるものでもニッケル量が増加するに従つて焼入性は酸素量の小なる方に近づく。

4) 以上の如く含ニッケル銅は酸素の影響を緩和するものであるから、一方白點の発生し易いことを考慮すれば多少の脱酸を犠牲にしても脱水素を行うような精錬方法を講すべきである。

しかしながら以上のことことが果して酸素のみに原因するものであるか否かは確認出来ないし、又酸素が如何なる形でどのように銅中に分布しているかを知ることが今後に残された問題となつて来る。

本研究の遂行に當つて東北大學教授工學博士的場幸雄先生に御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました。こゝに謹しんで満腔の謝意を表し奉ります。

又多大の御援助と御指導を賜つた當所木村晋吉所長、工學博士山本信公技術部長、理學博士三井三郎技術部次長、山下政明技術部次長、理學博士大中都四郎製銅課副長に心から感謝を捧げ奉ります。(昭和 26 年 6 月寄稿)

- 1) P. Oberhoffer, H. J. Schiffer & W. Hessenbruch: Arch. für Eisenhütte. 1. (1927-28) 57
- 2) 齋藤: 鐵と銅 第 36 年 3 號 (1950) 28
- 3) 大中, 齋藤: 鐵と銅 第 36 年 3 號 (1950) 35
- 4) 脚註 1) 参照
- 5) 脚註 1) 及び P. Oberhoffer: St. u. Eis. 45 (1925) 1342
- 6) F. C. Thompson & L. R. Stanton: J. Iron & Steel Inst. (1948) 259.

6 月 號 論 説 豊 告

| | |
|-------------------------------------|-------------------|
| 銅塊鑄型の溫度分布とそれに及ぼす 湯道煉瓦噴出口の形狀効果に就て | 山須 木關 正昭 義一 |
| 鑄銅製鑄型に就て (II) | 深安 安堀 佐市 浩 |
| 傾斜壓延に關する研究 (II) | 池島 俊雄 |
| 鐵銅中に於けるジルコニウム | 三島 德七 (三橋 鐵太郎) |
| 特殊鑄銅の研究 (II) | 三ヶ島 秀雄 |
| 白心可鍛鑄鐵の性質に就て | 内藤 逸策 |