

Fig. 8. Temperature distribution of gas, wall and ingot along the furnace.

の経過日数、操炉条件特に抽出屯数が異つてゐるので一概に比較できないが、熱効率の増大、スケール損失の減少、排ガス損失、冷却水による熱損失の減少が目立つてゐる。

V. 結 言

三帯式鋼塊加熱炉の改造の経過とこれによる加熱作業上の改善について述べたが最も大きな問題であつたスキッドパイプの問題、下部炉床のスラッグ堆積による燃焼および加熱状況の悪化の問題は種々の改造によつて概ね解決された。これらの経験から言えることは、

(1) スキッドの支柱は出来るだけ数を少くし、主スキッドの巾は鋼塊の寸法から許される限り広くとり、下面よりの加熱を充分ならしめること。

(2) 下部加熱帶の容積は熱負荷が $100 \times 10^3 \text{ kcal/m}^3\text{h}$ 程度になるように充分な大きさをとること。

(3) パーナの取付は鋼塊中心線上に大容量のバーナを置き、これを主力に焚いて鋼塊端面の過熱を防がねばならない。

等である。しかしながらバーナ其の他の今後に残された多くの問題については更に研究改善を重ねる必要がある。

(昭 31—8月寄稿)

高炭素鋼の炭化物亀裂による欠陥について (I)*

上 杉 年 一**

STUDIES ON CEMENTITE CRACKS OF HIGH CARBON STEEL (I)

Toshikazu Uesugi

Synopsis:

This investigation deals with the causes of cavities which are occasionally observed at the centre of the rolled high-carbon bearing steel.

Conclusions are as follows:

(1) When some pressed or hammered billets are cooled down, very fine cracks, the width of which are less than $1/10\mu$, are formed in Acm cementite. These "Acm cementite cracks" are considered to be caused by the super-saturated hydrogen contained in the billets (hydrogen content are above 3.0cc/100) at the temp of below 200°C.

(2) These "Acm cementite cracks" grow to cavities during rolling process.

(3) These "Acm cementite cracks" can be observed in the form of macro-hair-cracks by etching of HCl, but cannot be observed by etching of oxidizing solutions like HNO_3 and ammonium persulphate.

(4) These "Acm cementite cracks" cannot be observed in the form of flakes on fractured surface as far as the billets are simply cooled down.

I. 軸受鋼圧延鋼材中心部に現われる cavities と水素量の関係

Table 1 の化学成分を有する高炭素クローム軸受鋼の圧延鋼材中心部に Fig. 1 に示すような cavities が発生する事がある。この cavities は、鍛伸鋼片より圧延した鋼材に限り発生し、鋼塊より直接圧延した鋼材、ある

いは鍛伸鋼片より鍛造した鋼材には発生しない。しかも、この cavities は Fig. 1 に見る如く、鋼材端部から約 100 mm 内側より発生し、主として鋼材中心部 1/2 の範囲に出ている。大きさは最大径で 10 mm におよぶことも

* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて発表

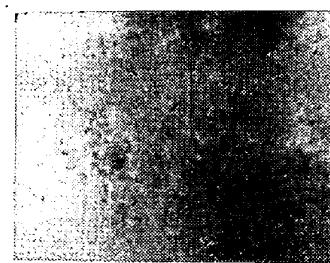
** 山陽製鋼株式会社

Table 1. Chemical composition of bearing steel.

Specification of steel	Chemical composition, %						
	C	Si	Mn	P, S	Cr	Cu	Ni
SUJ-2	0.95~1.10	0.15~0.35	<0.50	<0.030	1.30~1.60	<0.30	<0.25



Specimens for hydrogen content test



HCl 1:1, 70°C, 30mn etch.

Fig. 1. Cavities appeared in 125mmφ rolled bars of bearing steel.

あるが、0.5~3mm 径のものが不規則に散在していることが多い。機械仕上面で、この cavities を 50 倍で観察すると、内部は銀白色で、結晶粒界がひきさかれたよう見え、丸味は帶びていない。さらに、塩酸マクロ腐蝕面では、この cavities は纖維状組織に直角または斜めに発生して、纖維状組織を切断している。また、Fig. 1 に示すような cavities の発生している鋼材を、ハンマーで鍛造して cavities の圧着性を調査した処、鍛造比が 1.3 では全然圧着されないが、鍛造比が 2.0 になると、纖維状組織が不規則な渦状を呈して圧着し始め、鍛造比が 2.5 以上になると完全に圧着することが認められた。

そこで、一応鍛伸鋼片より圧延鋼材を製造する製造工程において、次の様に要素を変化させて、鋼材 cavities の出現状況をマクロ試験によつて調査すると共に、この発生原因として直接考えられる水素含有量を鋼材中心部で測定することにした。

(a) 溶解炉：塩基性弧光炉、塩基性高周波炉 (b) 鋼

Table 2. Relation between the hydrogen content and cavities in rolled bars of bearing steel.

Heat No.	Melting furnace	Casting method	Ingot No.	Ingot heat treatment	Billet forging machine	Billet cooling conditions
1	Basic arc furnace	Bottom casting	No. 1~No. 9 No. 10~No. 11 No. 12	— — —	Hydraulic press	700°C × 4h, then f'ce cool Ash-cool in pit Cool in pit
2	"	"	No. 1~No. 9 No. 10~No. 11 No. 12	— — —	" " "	700°C × 4h, then f'ce cool Ash-cool in pit cool Cool in pit
3	"	"	No. 1~No. 9 No. 10~No. 11 No. 12	— — —	" " "	700°C × 4h, then f'ce cool Ash-cool in pit Cool in pit
4	"	Direct casting	No. 1~No. 12	—	"	Ash-cool in pit
5	Basic high freq. furnace	"	No. 1~No. 12	—	"	"
6	Basic arc furnace	Bottom casting	No. 1~No. 12	—	Air hammer	Cool in pit
7	"	"	No. 1~No. 12	1100°C × 7h, then fce cool	Hydraulic press	Ash-cool in pit
8	"	"	No. 1~No. 12	1100°C × 4h, then air cool	"	Cool in pit

塊形状: 550 kg 型丸型鋼塊 (c) 造塊法: 下注法, 上注法 (d) 鋼塊熱処理: ソーキング (1100°C 加熱) をする場合と, しない場合 (e) 鋼片鍛伸機: 水圧プレス, 空気ハンマー (155 mm 角鋼片に鍛伸) (f) 鋼片冷却条件: 700°C に 4 h 保持後炉冷, ピット内灰徐冷, およびピット内冷却等。

調査結果の一例を Table 2 に示したが, これより明らかな如く,

(a) 溶解炉が弧光炉, 高周波炉の如何に拘わらず, 造塊法が下注, 上注の如何に拘わらず, また鋼片鍛伸をプレスで行つてもハンマーで行つても, さらに鋼塊をソーキングして偏析成分の拡散を行つても, 鋼材中心部の水素量が約 3.0cc/100g 以上の場合には常に鋼材中心部に cavities を生じ, 水素量が約 2.6cc/100g 以下の時には生じない。

(b) 同一溶解で, 鋼片の冷却速度を変化させることによって, 鋼材水素量が大きく変化し, 従つて cavities の発生もこれに左右される。これは, Table 2 の No. 1 No. 2, No. 3 に明瞭に示されている。また, 鋼塊をソーキングしても, 鋼片の徐冷に注意しない時は Table 2 の No. 8 に示す如く鋼材の水素量は高く, 従つて cavities を発生している。これらより, 圧延鋼材に現われる cavities の原因は鋼塊の先天性に帰するよりも, むしろ鋼片の脱水素処理如何に帰すべきである。すなわち

Dia of rolled bar mm	Macrostructure of rolled bars	H ₂ in rolled bars cc/100 g
Φ95	Good Cavities appeared	No. 1 1.54 No. 10 3.70 No. 12 4.50
"	Good "	No. 1 1.98 No. 10 2.58 No. 12 3.45
"	Good "	No. 1 1.79
"	Cavities appeared	
Φ105	No. 2 cavities appeared. Other good	No. 2 3.54
Φ90	No. 10 cavities appeared. Other good	No. 10 3.12 No. 6 2.54
Φ95	Cavities appeared	No. 7 3.44
"	Good	No. 1 1.38
Φ105	Cavities appeared	No. 1 3.12 No. 9 3.34

鋼塊で既に何等かの欠陥が発生していて, それが原因となつて鋼材に cavities を生ずるのではなく, 鋼片が過飽和水素のために何等かの欠陥を起しているか, または鋼片に過飽和に保有されている水素が, 圧延時鋼片に高温脆性をもたらし, 鋼材に cavities を生ずるに到るものと考えられる。

II. 鋼片の水素量と, 常温抗張力, マクロ組織, および高温引張試料に現われる cavities との関係

鋼片に何等かの欠陥が存在するとすれば, 鋼片のマクロ組織を調査する事によつて確認出来ると考えられる。また白点が存在するとすれば, 鋼片の破断面を観察する事によつて, 明確にその存在が摑めるわけである。さらに, Cavities の原因が水素の高温脆性によるものとすれば, 一旦常温迄冷却した高水素量の鋼片を再加熱して充分脱水素すれば, cavities を生じないわけである。そこで以上の点を確認するためにつぎの如き実験を行つた。

(1) 同一溶解の下注 550 kg 型の軸受鋼々塊, ならびにこれをプレス鍛伸した 155 mm 角鋼片 (鍛造比約 4.0) をそれぞれ Table 3 にその一例を示す如き熱処理を行つて, 鋼片中心部の水素量を 4.10~1.56 cc/100 g に変化させた。

鍛伸後常温に達した鋼片より Fig. 2 に示す如く, 水素分析試料, 常温抗張力試験片, 鋼片縦断面マクロ, ならびにミクロ試料, 高温引張試験片を切り取り, 残部は 100Φ ~125mmΦ に圧延して, Fig. 1 に示す如く, 端部 100 mm は切り捨て, 鋼材縦断面における cavities の出現状況を検し, 中心部より水素分析試料を切り出した。

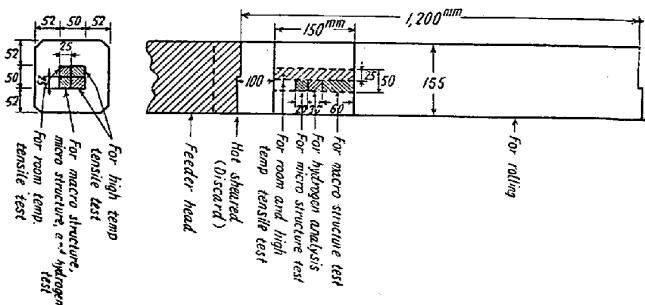


Fig. 2. Positions of test pieces in billets.

鋼片中心部の常温抗張力試験片は JIS 第 4 号試験片に機械加工し, 引張強さを測定すると共に, 破断面に白点が出現するか否かを検した。縦断面マクロ試験片は研磨紙 320 番にて研磨後, 次の順序で腐蝕を行い, マクロ割れを検した。

Table 3. Results obtained by examination of billets (bearing steel)

Heat No.	Ingot No.	Ingot heat treat	Billet heat treat	H ₂ in billets cc/100 g	Tensile strength of billets kg./mm ² (at 20°C)
A	No. 1	—	Sand-cool 20h	2.54	92.3
	No. 2	—	" 10h	2.74	83.9
	No. 3	—	" 5h	3.01	50.6
	No. 4	—	Air cool to 400°C thereafter sand cool 20h	3.09	50.6
	No. 5	—	"	2.98	49.1
	No. 6	—	Air cool to room temp.	4.10	50.0
	No. 7	750°C × 20h, fcc cool	"	3.13	54.5
	No. 8	Repeat No. 7 operation	"	1.56	100.6
B	No. 1	—	Sand-cool 20h	2.75	82.5
	No. 2	—	Air-cool to room temp.	4.02	38.2
	No. 3	—	Air-cool to 300°C, reheated to 900°C, then sand cool 20h	2.20	54.6
	No. 4	Ditto, A No. 8	Air-cool to room temp.	1.75	93.0
C	No. 1	—	Air-cool to 300°C, reheat to 900°C, then sand-cool	1.90	—
	No. 2	—	Air-cool to 200°C, reheated to 900°C, then sand-cool	2.16	—
	No. 3	—	Air-cool to 100°C, reheated to 900°C, then sand-cool	1.93	—
	No. 4	—	Air-cool to 20°C, reheated to 900°C, then sand-cool	2.01	—

- (a) 10% 過硫酸アンモン水溶液、常温、5mn 腐蝕
 (b) 硝酸 1:1、常温、20mn 腐蝕。

また、ミクロ試料は鏡面研磨後、ピクリン酸アルコール腐蝕により、100倍、600倍で欠陥の調査を行つた。さらに、鋼片中心部より切り出した2本の高温引張試料は20mmφ 150mmLに機械仕上げして、Fig. 3に示す如く加熱して、1100°Cで引張試験を行い、表面ならびに内部に現われる cavities を調査した。

- (a) 1本は脱水素を目的として、Fig. 3 (a) の温度曲線に従つて、空気中で加熱した。
 (b) 他の1本は1気圧の水素気流中で Fig. 3(b) の曲線に示す如く加熱した。

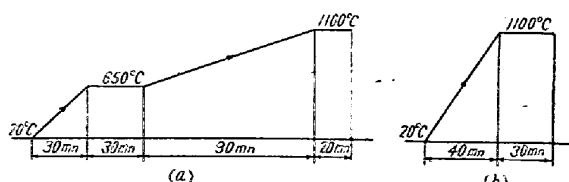


Fig. 3. Heating curves for tensile test at 1100°C.

(2) 実験結果の一例を Table 3 に示したが、本実験によつて次の諸点が明確となつた。

- (a) 先ず Table 3 の A チャージの実験結果より見ると、圧延鋼材は中心部水素量が約 2.8cc/100g 以上の

時に cavities を生じ、これ以下の水素量の場合には cavities を発生していない。これは Table 2 の実験結果と全く同一である。しかるに鋼材に cavities が出来る出ないに關係なく、過硫酸アンモン、硝酸等の腐蝕では鋼片に何等マクロ毛割れ等の欠陥が検出されない。また、100倍、600倍で鋼片のミクロ試料を検鏡しても何等欠陥が検出されない。すなわち、鋼片には何等肉眼あるいは低倍率で検出し得る欠陥は発生していないのである。

(b) さらに Table 3 の A チャージにおいて、鋼材で cavities の発生した鋼片の中心部水素量は約 3.0cc/100g 以上で、常温抗張力は 55.0kg/mm² 以下であるが、鋼材で cavities の発生しない鋼片の水素量は約 3.0cc/100g 以下であり、常温抗張力は 80kg/mm² 以上である。従つて、鋼材に cavities の発生する場合は、鋼片において何等かの材質的欠陥が過飽和水素のために起きていることは明らかである。

(c) しかるに常温抗張力 80kg/mm² 以上の試料の破断面と、55kg/mm² 以下のものの破断面を比較するに両者には何等差がなく、抗張力 55kg/mm² 以下のものに特に白点は検出し得られなかつた。すなわち、鋼片に材質的欠陥があるとしても、これを破断面において検出し得られないものである。

Macro-structure of billets		High temp. tensile test (at 1100°C)		Macrostructure of rolled bars	H_2 in rolled bars cc/100 g
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ etch	HNO ₃ etch	Heat in H ₂ stream	Heat in air		
—	No hair crack	good	good	good	2.42
—	"	"	"	"	2.69
—	"	cavities	cavities	cavities	2.82
—	"	"	"	"	2.96
—	"	"	"	"	2.88
—	"	"	"	"	3.98
—	"	cavities	"	"	2.94
—	"	good	good	good	1.36
No hair crack		"	"	—	—
"	"	cavities	cavities	—	—
"	"	"	"	—	—
"	"	good	good	—	—
—	—	"	"	—	—
—	—	"	"	—	—
—	—	cavities	cavities	—	—
—	—	"	"	—	—

(d) また、Table 3 の A チャージにおいて、空気中加熱、水素気流中加熱の如何にかかわらず、高温引張試験片で cavities の発生する場合は、鋼材中心部に必ず cavities が発生している。Fig. 4 に高温引張試料の表面に現われた cavities の様相を、Fig. 5 に試料の内部に現われた cavities の一例を示した。

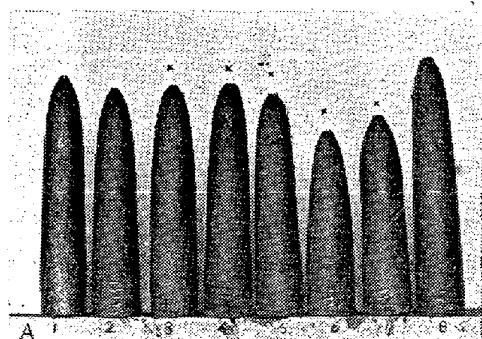


Fig. 4. Cavities appeared at surfaces of 1100°C-tensile test pieces.
(noted by X marks)

この内部に現われた cavities は機械仕上面では銀白色で、結晶粒界がひきさかれたように見え、完全に圧延鋼材の中心部に発生する cavities と同一のものである。しかも表面に cavities の発生している試料は、内部も cavities が発生しており、表面に cavities の発生しない場合は内部にも cavities は発生していない。

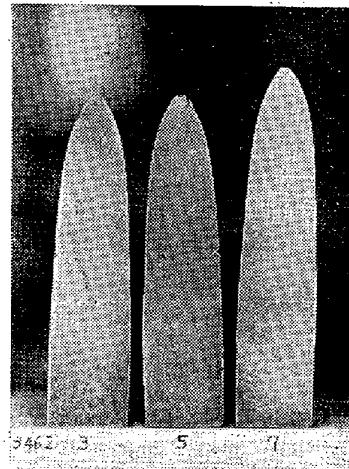


Fig. 5. Cavities appeared inside test pieces subjected to tensile test at 1100°C.

従つて、圧延鋼材の cavities を調査するには、鋼片中心部より切り出した高温引張試験片の外面の cavities を調査することによつて、代行し得られることが明らかになつた。

(e) Table 3 の B. C チャージの実験結果において、鍛伸した鋼片を一旦 200°C 以下迄空冷した後、如何に脱水素して水素量を 3.0cc/100 g 以下にしても、高温引張試料に cavities を生ずることより、圧延鋼材の cavities の原因は過飽和水素の高温脆性によるものではないことが明白である。

この事は、A・B・C チャージとも、空気中で徐々に加熱し、650°Cで30mn、1100°Cで20mn 充分脱水素させた高温引張試料と、水素気流中で急熱し、1100°Cで30 mn 水素添加させた高温引張試料とは、cavities の発生に関して何等の差がないことからも立証され得ることである。

(f) 以上より、鋼材に cavities の発生するのは、過飽和水素のために、肉眼または低倍率では検出し得られない何等かの微小欠陥が、鋼片冷却時、200°C以下において発生しているものと推断し得られるのである。

III. Cavities の素因をなす網状炭化物亀裂

(1) 鋼片縦断面ミクロ試料は、鏡面研磨してピクリン酸アルコールで腐蝕後、100倍、600倍で検鏡しても何等の欠陥も検出し得なかつたが、これを塩酸(1:1)の腐蝕液で70°Cで30mn 腐蝕すると、高温引張試料に cavities を発生した鋼片よりの試料にのみ Fig. 6 に示す如く、纖維状組織を横断する毛割れが肉眼で検出し得る大きさになつて出現して來た。

高温引張試料に cavities を生じなかつた鋼片よりのミクロ試料には、全然この毛割れは発生しなかつた。そこで、cavities とこの毛割れが直接関係を有している

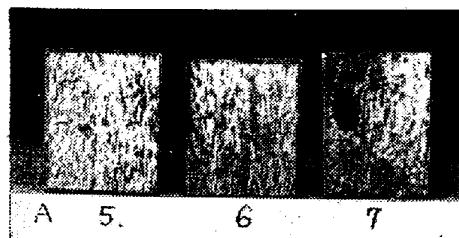


Fig. 6. Hair cracks appeared by HCl etching.

ことが明らかになつたので、この毛割れについて調査することにした。

毛割れの発生した試料を、毛割れを残す程度に再研磨して、ピクリン酸アルコールで腐蝕後、100倍で検鏡すると、Fig. 7 に示す如く、この毛割れは鍛伸鋼片を冷却する際 Acm 変態で析出した網状炭化物に沿つて発生していることが分つた。

そこで、網状炭化物が毛割れ発生に關係し、これが cavities の発生に関係していると推定して、次の如き実験によつて、これらの關係を確認することにした。

鋼片中心部より切り出した試料は、これを Acm 変態点以上に加熱して高温引張試験を行えば、鋼片に析出していた網状炭化物は消失し、高温引張試験後の冷却時に

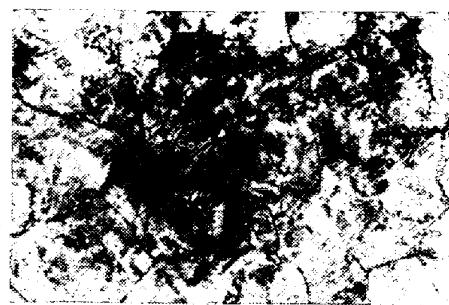


Fig. 7. Hair cracks appeared by HCl etching.
×100(1/2) picral etch.

新たな網状炭化物が析出して來るので、鋼片冷却時の網状炭化物と cavities の関係を調査する事は出来ない。

そこで、塩酸腐蝕で毛割れの発生した鋼片中心部よりの引張試料を、A₁ 変態点直下の 700°C で引張つて、試料表面に亀裂を発生させ、この亀裂と鋼片に析出していた網状炭化物との関係を調査した。

亀裂の最深部を、ピクリン酸ソーダ腐蝕により網状炭化物のみを黒色に腐蝕させ、300倍で検鏡すると、Fig. 8 に示す如く亀裂は網状炭化物に沿つて発生しているのではなく、網状炭化物の局所局所に点状をなして発生し始めていることがわかつた。



Fig. 8. Cracks appeared inside of 700°C tensile pieces. (noted by arrows)
×300, (2/3) Sodium picrate etch.

従つて、100倍、600倍で確認出来ない極く微小の欠陥が、鋼片の網状炭化物中に存在すると予測されたので塩酸腐蝕で毛割れの発生した鋼片の中心部より切り出したまゝの試料を、5000倍の電子顕微鏡で周密に網状炭化物について検鏡したところ、Fig. 9 に示す如く、網状炭化物中に超微小の亀裂が発生しているのを確認するに到つた。

この網状炭化物中に発生している超微小亀裂は、巾 $1/10\mu$ 以下のもので、検鏡面ではパーライト結晶粒に対して主として求心的に発生しており、しかも一つのパーライト結晶粒を囲繞する網状炭化物が、この亀裂のために数か所で破壊されている場合が見られた。



Fig. 9. "Acm cementite cracks" of bearing steel.
(noted by arrow)



Fig. 10. Microstructure of billets with low-hydrogen content.
(bearing steel)

筆者は、Acm 変態で析出する網状炭化物中に、過飽和水素のため発生する巾 $1/10\mu$ 以下のこの超微小亀裂を始めて確認したので、特にこれを“網状炭化物亀裂”と呼称することにした。

水素量 $3.0\text{cc}/100\text{g}$ 以下で、塩酸腐蝕によつて毛割れを発生せず、従つて高温引張試料に cavities を生じない鋼片の中心部より切り出したミクロ試料を、5000倍の電子顕微鏡で調査したが、全然この“網状炭化物亀裂”を見出しえなかつた。Fig. 10 は、これらの試料を5000倍で検鏡した際、網状炭化物中に何等かの欠陥が発生しているのではないかと疑われた個所を撮影したものであるが、網状炭化物中には亀裂は存在せず、パーライトが網状炭化物の巾をせばめているに過ぎなかつた。

(2) “網状炭化物亀裂”のある試料は塩酸で腐蝕すると、繊維状組織を横断するマクロ毛割れを発生し、この微小亀裂のないものはマクロ毛割れを起さない。また、硝酸、ピクリン酸アルコール等で腐蝕すると、“網状炭化物亀裂”のある試料もない試料も、マクロ毛割れは発生して來ない。この現象は Bardenheuer¹⁾が指摘している如く、塩酸は腐蝕時、発生機の水素を出すためこの発生機の水素が鋼中に浸入して、“網状炭化物亀裂”中に集積し、これが相当の圧力を呈して、この微小亀裂を拡大してマクロ毛割れを起すに到るものであり、発生機の水素を出さない腐蝕液の場合は、“網状炭化物

亀裂”が存在しても、これを拡大しないから、マクロ毛割れとして検出し得られないためである。

IV. 総 括

高炭素クローム軸受鋼の圧延鋼材中心部に cavities が発生する事があるので、これが原因について調査を行つた結果、次の諸点が明らかになつた。

(1) プレスあるいはハンマー鍛伸した軸受鋼片を冷却する際、 200°C 以下において過飽和水素（水素量約 $3.0\text{cc}/100\text{g}$ 以上）のため、Acm 変態で析出した網状炭化物中に巾 $1/10\mu$ 以下の“網状炭化物亀裂”が発生する。

(2) この鋼片中に発生する“網状炭化物亀裂”が素因となつて、圧延鋼材に cavities の発生することを明らかにした。

(3) この“網状炭化物亀裂”は塩酸腐蝕によりマクロ毛割れとして検出し得るが、硝酸、過硫酸アンモニ等の酸化性の腐蝕液では、マクロ毛割れとして検出し得ない。

(4) 鋼片を冷却したまゝの破断面では、この微小亀裂を白点等として認めるこつは出来ない。（昭31.8 寄稿）

文 献

- 1) P. Bardenheuer: Stahl und Eisen, 1937,
57, p. 593