

Table 3. Chemical composition of the materials tested.

Type of steel	Chemical composition (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Cb	Other
Low carbon steel	0.10	0.23	0.45	0.022	0.020	—	—	—	—	—
Cr-V steel	0.20	0.34	0.48	0.012	0.011	—	—	1.00	—	V 0.26
13% Cr steel	0.08	0.44	0.45	0.012	0.013	0.17	0.20	12.94	—	—
18Cr-8Ni-Cb Steel	0.06	0.58	1.43	—	—	—	10.86	18.45	0.72	—
20Cr-30Ni-2.5Mo-3.5Cu Steel	0.06	0.98	1.72	0.016	0.018	3.50	29.28	20.31	—	Mo 2.59

略を述べ、あわせて二、三の試験結果を示した、これらの結果から考えると、破断振り回数—振り温度曲線から穿孔加工の難易を十分推定しうると考えられる。

(63) 鋼中微量元素の表面富化による高温脆性

住友金属工業、和歌山製造所 中 島 守 夫
Red-Shortness due to Surface-Enrichment of Impurities Contained in Steel.

Morio Nakajima.

I. 緒 言

鋼材を高温加工する際に、鋼材表面に発生する亀裂の原因には色々なものが考えられるが、その内の重要な原因の一つは、酸化性雰囲気中で加熱される場合に、鉄が選択酸化されることによつて生ずる鋼中不純元素の表面富化である。これに関連した若干の実験結果について報告する。

II. 実験の概要

1. まず化学成分の影響として、Cu, Sn の含有量を色々変えた試験材について試験した。

これらの試験結果の一例として、例えば Sn の影響について述べると、これは通常いわれているように有害な元素ではあるが、しかしながら Cu をほとんど含んでいない場合、すなわち Sn 単独で鋼中に含有されていると見なされるような場合には、たとえその Sn 含有量が多量であつても、これを酸化性雰囲気中で加熱後屈曲試験すると、表面亀裂は発生しない結果を示した。

通常鋼材中に Sn を添加すると表面亀裂は増大するとされており、たとえば S. L. Gertsman などは Armco iron を原料とした鋼材で、Sn を添加すると、高温加熱後の屈曲試験で、表面亀裂が深くなつて行くことを報告しているが、これは恐らく若干の Cu を含んでいるのではないかと思われる。

筆者は電解鉄を原料として熔製した Table 1 のごと

き、Cu をほとんど含まず、Sn のみを 0.10~0.43% 含有する鋼について試験してみたが、後述するとき各種混合ガス雰囲気中で、1100°C × 1 時間加熱したる後屈曲しても、表面亀裂は発生せず、また後述の基準ガスに酸素 4% を加えた雰囲気中で、900~1300°C × 1 時間および 3 時間加熱して屈曲試験しても、表面亀裂は発生しなかつた。

つぎに Table 2 のごとく、Cu が 0.06% 程度の比較的少量含まれている場合について試験してみると、これに Sn がほとんど含まれていない場合 (表の Sn = 0.009%) は、高温加熱後の屈曲試験による表面亀裂は発生し難いが、Sn を添加すると表面亀裂を発生するようになる。しかしこの一連の試験の場合、後述の各種混合ガス雰囲気中で 1100°C × 1 時間加熱屈曲試験した結果によると、Sn が非常に多量になつて行くと、再び亀裂の減少して行く傾向が認められた。(ただしこの亀裂減少傾向は加熱温度などが変わると必ずしも減少するとはいえないようである。)

つぎにさらに鋼中含有の Cu が多量である場合には、Sn を添加することにより、表面亀裂はいちじるしく発生しやすくなり、比較的低温でも顕著な亀裂を生じ、また後述の基準ガスに CO の加わつた雰囲気中でもいちじるしく亀裂を発生するようになる。

2. As, Ni, S, Cr, Mo, C, Si, Mn などの影響についても、それらの添加%を色々変え、0.5% Cu base に対して試験した。たとえば Ni はもちろん亀裂発生防止に著効を示したが、Mo は顕著ではない。Si も可なりいちじるしい影響を与える。

3. 加熱雰囲気については、N₂ 80%, CO₂ 10%, H₂O 10% を基準にし、これに O₂ 0~10%, CO 0~10%, SO₂ 0~0.4% を添加したものを実験室的に合成しこれを加熱炉内に 2l/mn の速度で通じて、O₂, CO, SO₂ が表面亀裂におよぼす影響を調べた。一般に基準ガスを境にして、これに O₂ が加わると、きわめて亀裂を発生し易くなる。しかし比較的 Cu, Sn の高いキルド鋼や、Si を含まないリムド鋼は、基準ガスに CO を

Table 1. Chemical analysis of the steels tested.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Sn	As	Ni	Mo
A	0.17	0.18	0.49	0.007	0.007	0.010	0.02	0.102	<0.005	0.01	tr.
B	0.16	0.18	0.44	0.009	0.006	0.007	0.02	0.172	<0.005	0.01	tr.
C	0.17	0.10	0.46	0.010	0.012	0.004	0.02	0.316	tr.	0.01	0.03
D	0.17	0.13	0.44	0.010	0.007	0.002	0.02	0.433	tr.	0.01	0.01

Table 2. Chemical analysis of the steels tested.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Sn	As	Ni	Mo
E	0.14	0.19	0.39	0.014	0.021	0.06	0.03	0.009	0.020	0.04	tr.
F	0.16	0.20	0.39	0.014	0.023	0.06	0.03	0.086	0.019	0.04	0.01
G	0.17	0.17	0.45	0.015	0.026	0.06	0.03	0.193	0.011	0.05	0.03
H	0.18	0.18	0.46	0.013	0.022	0.07	0.03	0.269	0.016	0.05	0.04
I	0.17	0.12	0.41	0.011	0.023	0.07	0.02	0.357	0.021	0.05	0.04
J	0.17	0.15	0.37	0.011	0.024	0.07	0.03	0.450	0.013	0.05	0.04
K	0.16	0.10	0.33	0.013	0.023	0.06	0.03	0.684	0.010	0.05	0.03

加えた雰囲気でも、相当いちじるしい亀裂を発生し易い。また SO_2 の添加は一般に深い亀裂の発生を防止するに役立つが、還元性側では肌荒れがはなはだしく、また SO_2 を含まない時に亀裂を発生しないのが、 SO_2 を含むと逆に亀裂を発生する場合がある。

4. 加熱温度および時間については、900~1300°C で1~3 時間の試験を行つた。

スケールロスを調査するためには、小円筒形試料を作製し、これを炉内の屈曲試験片の上に吊して、その加熱前後の重量測定よりスケールロスを求めた。

表面亀裂の発生には、成分、加熱雰囲気、温度、時間スケールロスなどを組合せると、相当複雑ではあるが、いろいろ興味ある関係が認められる。

5. Cu, Sn などの表面富化により発生する表面亀裂には、ハンダ脆性が重要な関係を有していると考えられるので、Cu, Sn 熔融合金と接触する鋼材の脆化を調べた。まず予め、スケールを発生しないように、アルゴンガス中で所定の温度に加熱しておいて鋼材を、Cu Sn 熔融合金中に5秒間浸漬した後、直ちに屈曲試験した。Cu 中の Sn% は 0~100% で、温度は 300~1300°C である。この結果は Sn 0~70% では鋼材は、破断するほどいちじるしい脆性を示すが、Sn 80% では亀裂を発生したりしなかつたりした。Sn 90~100% では亀裂は発生しなかつた。(従来 Sn 100% でいちじるしい脆性を示すといわれているようである。)

つぎに小引張試験片を、上記と同じくアルゴンガス中で加熱後、熔融合金中に5秒間浸漬し、これを取り出して特殊な装置で高速引張試験した。これにはストレインゲージと、電磁オシロを使用した。この引張試験結果によると、熔融 Cu 中の Sn が少ない場合は、いちじるしい

脆性を示し、Sn が 80% 以上になると、脆性を示し難くなることが認められた。

さらにハンダ脆性は、界面エネルギーから説明し得ると推定し、熔融 Cu Sn 合金と γ 鉄間の dihedral angle の測定を試みた。

これら熔融 Cu Sn 合金によるハンダ脆性の結果と、前記酸化性雰囲気中加熱鋼材の Cu, Sn 含有量の相違による亀裂発生傾向とは、関連性を有すると考えられる。

6. つぎに酸化加熱鋼材の熔融 Sn 浴浸漬試験を行つた。すなわち酸化性雰囲気中で加熱した鋼材を、スケール剝離後、熔融 Sn に各種の時間(1秒~3分間)浸漬したものと、浸漬しないものについて、屈曲試験した所、浸漬しないものよりも、極短時間浸漬したものの方が亀裂は深くなるが、比較的浸漬時間が長くなると、再び亀裂は発生しなくなる傾向が認められる。かかる現象も上述の試験結果と関連して考察した。

III. 結 言

1. 高温加熱鋼材の鋼中微量元素の表面富化によつて高温加工時、表面亀裂を発生することについて、各種成分、加熱雰囲気、温度、時間、スケールロスなどの表面脆性との関係を調べた。

2. Cu をほとんど含まず、Sn を単独に含む鋼材は、Sn が 0.43% に達しても、表面亀裂は発生し難い。

3. Cu を 0.06% 程度含む場合は、Sn を添加することによつて、表面亀裂を明瞭に発生するようになるがしかしこの場合 Sn の量が多量になると、再び表面亀裂は発生し難くなる傾向が認められた。

4. Cu, Sn などの富化元素を原因とする表面亀裂には、ハンダ脆性が重要な関係を有していると思われるが各種%の熔融 Cu Sn 合金中に、短時間浸漬した鋼材は

Sn 70% 位まではいちじるしい脆性を示すが, Sn 90~100% では亀裂を発生しなかつた。

この傾向と上述の酸化加熱鋼材における, 比較的 Cu 含有量の少ない場合の Sn の影響とは関連していると考える。

(64) 加熱による鋼中の FeS の MnS への変化に関する一実験

住友金属工業, 鋼管製造所

理博 細田 薫・〇森島達明・酒井寿彦

Study on the Change of FeS into MnS in Steels by Heating.

Kaoru Hosoda, Tatsuaki Morishima
and Toshihiko Sakai.

I. 緒 言

鋼中に存在する S の型が FeS かあるいは MnS かによつて鋼の高温脆性に対する影響は異なり, FeS を MnS にすると S の害がいちじるしく軽減されることはすでによく知られた事実である。

この報告はこの S の脆性に対する一連の研究に関するものであるが, さきにリムド鋼の高温変形能に関する研究¹⁾で, ある程度理論的にも考えうることであつたが, 鋼中の FeS は鋼の加熱あるいは熱間鍛造により MnS に変化することが認められた。しかしこの問題に関しては当時は実験技術の不備のために, FeS → MnS 変化が事実起りうるかどうかの確認あるいはその変化の定量的な問題などについてはなお実験として不十分な点があつた。ところがその後鋼中の非金属介在物の分析技術の発達とともに, 筆者らもいろいろ研究の結果 Klinger Koch 法により FeS, MnS の分別定量がある程度正確に実施しうることになつた。そこで今回この分析法を適用してこの FeS → MnS 変化に関し, いま一度さらに掘下げた検討を加えることにした。

本報では FeS, MnS の分析法の概要と実施した二, 三の実験結果について述べる。

II. 実験方法

実験に用いた試料は 50 kg 高周波電気炉で溶製した。試料の化学成分を Table 1 に示す。化学成分としては S はいずれも 0.12% の一定とし, Mn 量を 0 から 4.5 % に変え, 鋼中の硫化物が FeS のもの, FeS と MnS の混在のもの, あるいは MnS の多いものなど各種のものを作製した。

試料は $\phi 30 \times l 200$ mm の砂型に鑄込んで製作したが, この鑄込のまま, およびこれらの試料を加熱温度,

900~1200°C, 加熱時間 1~4 h の間に變化させて加熱を行い, また一部 1200°C 付近で熱間鍛造したものなどについて, 以下述べる分析法により硫化物の定量を行い, 鋼中の FeS が加熱あるいは熱間加工によりどのように変化するかを調査した。

分析法としては, Klinger Koch の電解装置を用いて鋼中の硫化物の定量を行なつた。電解条件は電解液として 5% Na-citrate, 1.2% KBr, 0.6% KI, 陽極電流密度 $D_A = 0.01$ A/cm² を使用した。電解でえられた残渣は磁気分離により matrix, 炭化物を分離後, 発生法により S の定量を行い, その残液より Mn を定量して MnS とし, 全 S と MnS としての S の差から FeS を算出した。

なお実験としてはこの分析による定量とともに, 顕微鏡による硫化物の調査もあわせて行なつた。

Table 1. Chemical analyses of materials tested (%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Mn/S
1	0.17	0.37	tr	0.006	0.118	0
2	0.18	0.42	0.20	0.006	0.115	1.74
3	0.18	0.43	0.54	0.006	0.115	4.70
4	0.13	0.26	1.00	0.006	0.124	8.07
5	0.18	1.00	4.37	0.006	0.112	42.85

III. 実験結果

分析法自体については, 電解により硫化物を分析する方法は従来の文献にもその例が見られる²⁾。しかし問題は電解残渣中の硫化物の分離, すなわち残渣中に含まれた matrix および carbide と硫化物をいかに分離するかである。これについては現在なお完成した方法はないが, 筆者らはその方法として磁気により硫化物を分離する方法をとつた。すなわち磁気分離を採用した。これによると硫化物の 80~90% 程度は分離可能である。しかしながら完全な分離は困難であつた。そこでこの分析では matrix および carbide 残渣中の S も分析し, これを硫化物の分析結果に, その結果の FeS/MnS の比率に基いて按分し実験結果の補正を行なつた。

加熱の実験については実験結果の一例を Fig. 1 に示す。まず鑄造のままでは Mn/S がほぼ 8.07 以上でないといふ 100% に近い MnS がえられていない。これは S が MnS になる Mn/S の理論値 1.72 倍よりもかなり大きい値であつて, このことは鋼の鑄造状態ではかなり余分の Mn を含まないと完全な MnS がえられないということを示すものである。つぎにこの鑄造試料を 1200°C × 4 h で加熱すると, Mn/S = 8.07 以上のほぼ