

(ハ) 多量の水蒸気付加を行なうと炉内における水素の利用率が高まる。

(ニ) 酸素富化により銑鉄トン当りの送風(含水蒸気)の総量, ボッシュガス量, 炉頂ガス量などはいずれも減少し炉内の温度勾配はやや急になる。

(昭和 35 年 5 月寄稿)

文 献

1) 児玉, 深川, 山本, 橋本: 鉄と鋼, 45(1959), 3, p. 181

含銅低炭素鋼の析出硬化性におよぼす合金元素の影響*

(含銅低炭素鋼に関する研究—I)

岡本正三**・田中良平**・伊藤六郎***

Effect of Alloying Elements on Precipitation-Hardening Characteristics of Copper-Bearing Low-Carbon Steels.

(Study on the copper-bearing low-carbon steels—I)

Masazō Okamoto, Ryōhei Tanaka and Rokurō Itō

Synopsis :

The effect of various alloying elements such as Si, Ni, Mn, Cr, Mo in copper-bearing low carbon steels on the age hardening phenomena was investigated and discussed. The results obtained were as follows:

(1) Only a hardening due to the C precipitation from ferrite was found to take place with the steels solution-quenched from 680°C. after the usual annealing, and the hardening due to the Cu precipitation was not observed to occur except with the steel containing Mo.

(2) With the steels furnace-cooled from 930°C. to 680°C. by 13.3°C./mn. and subsequently quenched from the latter temperature, both of these precipitation hardenings were found to occur, the quenched state being supersaturated with copper as well as with carbon. The hardening caused by the C precipitation was found at the range from room temperature to 100°C., and the hardening by the Cu precipitation was found at above 350°C. In the stage of the C precipitation, the carbide-forming elements such as Mn, Cr, Mo retarded the hardening and reduced the maximum hardness. While, in the stage of the Cu precipitation, only Mo retarded the hardening and increased the hardness.

(3) With the steels water-quenched directly from 930°C., as a whole, the hardening due to the Cu precipitation was not clearly found, because of the increased resistance to softening on tempering by addition of the alloying elements. With the steels oil-quenched directly from 930°C., nearly the same precipitation hardening behavior was observed as that described in (2), except with one containing Mo, in which especially high hardness due to the Cu precipitation was attained.

(4) With the cold worked steels super-saturated with Cu, the recrystallization softening was found to be superposed with the precipitation hardening, and the softening temperature was raised by the Cu precipitation and the existence of carbide-forming elements, particularly of Mo.

(5) It was also certified that the addition of Ni reduced the red-shortness of the steel containing Cu.

I. 結 言

Cu は熱間圧延鋼材においていわゆる赤熱脆性の原因とされ, その許容限度については多大の関心が払われているが, 他面 Cu は大気並びに水, 海水, 硫酸, 塩酸などに対する耐食性の改善, 焼入性の増加, 機械的性質の

向上などのいろいろの利点を鋼に与えることがよく知られている^{1)~10)}. とくに 0.7% 以上の Cu を含む鋼は 400~600°C の範囲でフェライト中より Cu に富む固溶

* 昭和35年4月3日日本会講演大会にて発表

** 東京工業大学, 工博

*** 東京工業大学

体を析出して硬さ、強さをいちじるしく増加し、しかもこの Cu の析出速度が遅いため急速な焼入を行なわなくても容易に Cu を強制固溶したまま常温に持ちきたすことができ、したがってかなり厚肉の機械部品にも適用できるとともに焼戻時の析出が緩慢かつ均一に起こることから変形などの恐れもはなはだ少ないなどの利点がある(7~10)。

BUCHHOLTZ らによれば Cu および少量の C を含む鋼を 930°C 付近から A_1 直下まで徐冷して水焼入れするとそののちの焼戻において常温~100°C では C による析出硬化、400°C 以上では前述の Cu による析出硬化が認められ、この両者は焼戻硬度曲線上に完全に分離した二つの硬度の山を示すことが報告されている。しかし、これらの析出硬化現象に対する各種合金元素の影響については今日なお明らかではないので、ここでは C との親和力の小さい Si および Ni、中程度の親和力を有する Mn、炭化物形成元素である Cr および Mo の計 5 つの合金元素を選び、これら合金元素の種類、焼戻前の熱処理条件ならびに冷間加工などが上述の C および Cu の析出硬化現象におよぼす影響をしらべた。なお、これら 5 つの合金元素のうち、Ni は Cu による赤熱脆性を防止する作用のあることが知られているが、この点についても簡単な付加実験を試みた。

II. 試料および実験方法

Table 1 は試料の配合組成を示す。熔解原料として高純度のものを使用した。すなわち Fe, Cr, Mn, Ni はいずれも電解製, Mo は純 Mo 板, Si は単体 Si を用い, C は高純度のフェロカーボン (3.96% C, 0.13% Si, 0.014% Mn, 0.004% P, 0.020% S) でそれぞれ添加した。1 チャージ 200 g としてタンマン炉で急速熔解を行ない, Si, Mn それぞれ 0.1% の脱酸を施して 5 本の 6×5×100 mm のシェル型に注いで鑄塊とし、珪

Table 1. Charging composition of the steels used.

Mark	Composition (%)		
	C	Cu	Other alloying elements
C-05	0.05	0	—
C-Cu	0.05	1.5	—
Si-1	0.05	1.5	Si 1.0
Ni-1	0.05	1.5	Ni 1.0
Ni-2	0.05	1.5	Ni 2.0
Ni-3	0.05	1.5	Ni 3.0
Mn-1	0.05	1.5	Mn 1.0
Cr-1	0.05	1.5	Cr 1.0
Mo-1	0.05	1.5	Mo 1.0

砂の粉末中で 940°C -10mn 加熱焼鈍して以下の実験に供した。各試料の結晶粒度はほとんど同じで粒度番号 No. 8~9 であった。

III. 実験結果とその考察

1. 680°C -1 h 加熱後水冷したものの焼戻硬度変化

まずフェライト中に C および Cu を十分固溶せしめたものについて C および Cu の析出硬化をしらべるため、各試料すべてに A_1 点直下の 680°C, 1 h 加熱水冷の溶体化処理を行なったのち、3 日間の室温時効および 70°C から 680°C までの各温度に 30mn ずつ焼戻した場合の硬度変化を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

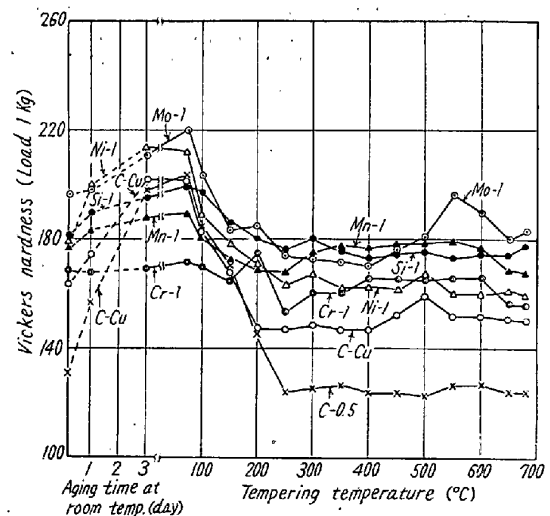


Fig. 1. Hardness change of the steels water-quenched from 680°C-1h, due to the aging at room temperature and the subsequent tempering at various temperatures for 30mn.

Cr を添加せる Cr-1 を除いてはいずれの試料も常温~100°C 焼戻で C による顕著な析出硬化を示したが、Cu による析出硬化は Mo-1 においてわずかに認められたのみでほかの試料ではほとんど現われなかつた。すなわち 680°C という温度は A_1 直下ではあるが Cu の固溶度はがいして、500°C 付近と大差なく、Cu による析出硬化を期待する溶体化熱処理としてはまったく不十分と考えられる。

2. 930°C より 680°C まで徐冷後焼入した試料の焼戻硬度変化

含銅鋼においてはオーステナイト化後かなりの徐冷でも Cu はフェライト中に過飽和に固溶されたままで常温まで持ちきたされ、これを焼戻すときに Cu の析出硬化が現われることがよく知られている(7~10)。しかし前述のごとく、680°C の平衡状態での Cu の固溶度はかなり少ないとみられるので、含銅鋼をオーステナイト状態

から徐冷すればまず Cu に過飽和なフェライトが析出し、ついでこのフェライトからきわめて徐々に Cu の析出が起るものと考えられる。そこで C-Cu 試料を 930°C に 10mn 加熱オーステナイト化後、680°C まで平均 13.3°C/mn の冷却速度で炉冷し、680°C でいろいろの時間保つたのち水冷し、1. と同様に常温時効および焼戻による硬度変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。これより明らかなように 680°C での保持時間が長

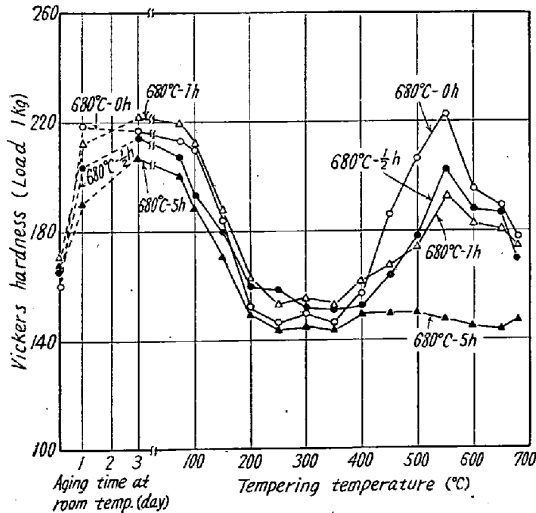


Fig. 2. Hardness change of the steel C-Cu, furnace-cooled from 930°C and then quenched from 680°C after holding for different hours, due to the aging at room temperature and the subsequent tempering at various temperatures for 30mn.

くなるほど焼戻による Cu の析出硬化は減少するが、680°C での平衡状態への移行速度はかなり遅いもののように、1 h 保持試料でもなおかなりの焼戻硬化が認められ、5 h 保持にいたつてようやく焼戻硬化が現われなくなる。しかしてこれらいずれの曲線においても常温～100°C の C による硬化は常に明瞭に認められた。これらの結果から 930°C から 680°C まで徐冷し、680°C でただちに水焼入するという熱処理を行なえば（この熱処理を 930°C → 680°C W.Q. と略記する）、C および Cu をともに過飽和に固溶した状態が得られ、後の焼戻における両者の析出による硬化を明らかに認め得ることを知つたので、ほかのすべての試料についてもこの 930°C → 680°C W.Q. の熱処理を施して同様に時効および焼戻硬度変化をしらべた。その結果を Fig. 3 に示す。これより明らかなように Cu を含む鋼は合金元素のいかに拘わらず常に、C および Cu の両元素の析出による硬化が分離してそれぞれ独立の硬度の山を示した。しかして炭化物形成元素である Cr, Mn および Mo の添加は C

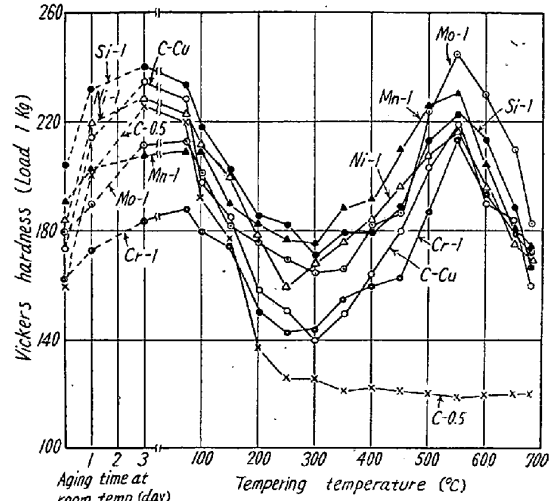


Fig. 3. Hardness change of the steels furnace-cooled from 930°C and then quenched from 680°C, due to the aging at room temperature and the subsequent tempering at various temperatures for 30mn.

による時効硬化速度を遅らせ、また到達硬度をも減少せしめることが認められる。300°C 以上での Cu による析出硬化においては Mo-1 および Mn-1 が若干高い硬度を示しているが、各種合金元素の影響をさらに明らかにするため、450°C において 124 h までの時効硬化曲線を測定した。この場合、C の析出による影響を避けるため前述の溶体化焼入後一旦 250°C に焼戻し、C の析出については過時効の状態とし、ついでこれを 450°C に各時間繰返し時効せしめて硬度を測定した。その結果は Fig. 4 にみるように Cr-1 および Mo-1 はかなり析出速度が遅く、50～100 h 時効でようやく最高硬度に達するが、この到達硬度は Mo-1 の Hv 約 250 に対し Cr-1 は Hv 約 215 でかなり低い。その他の試料は C-Cu よりも一般に若干高い硬度を示しているが合金元素による差異はあまり認められない。

なお Ni は Cu による赤熱脆性を防止する元素としてしばしば利用されるので、とくに 1～3% Ni を添加

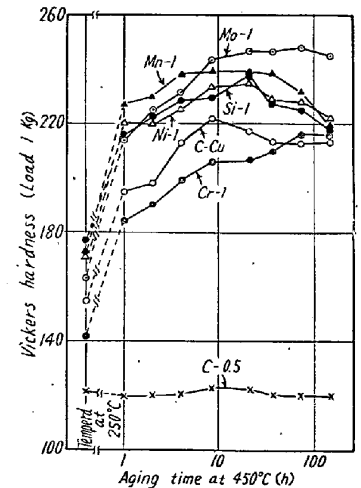


Fig. 4. Hardness change of the steels, furnace-cooled from 930°C and then quenched from 680°C, due to the aging at 450°C.

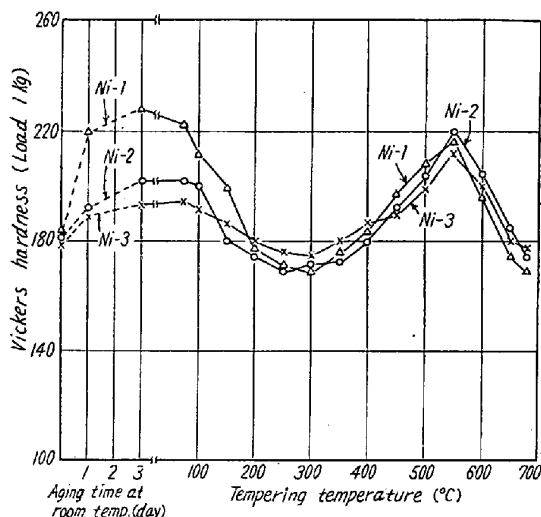


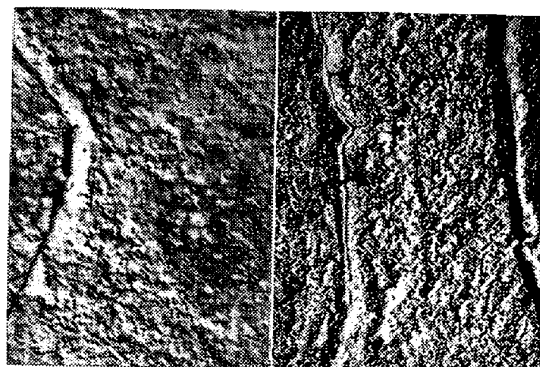
Fig. 5. Hardness change of the steels Ni-1, Ni-2 and Ni-3, furnace-cooled from 930°C and then quenched from 680°C, due to the aging at room-temperature and the subsequent tempering at various temperatures for 30mn.

せる Ni-1~Ni-3 について上述の焼戻硬化におよぼす Ni の影響をしらべた。その結果は Fig. 5 に示すように Ni は C による析出硬化を減ずるのみで Cu の析出硬化にはあまり影響しないことが認められる。

Photo. 1 は C-Cu 試料について 930°C→680°C W.Q. 状態と、最高硬度を示す 550°C-30mn 焼戻した状態との電子顕微鏡写真を示す。両者を比較して明らかなように 550°C 焼戻によつてフェライト地中に Cu 固溶体と思われる微細黒点状の析出物が認められる。

3. 930°C より直接焼入れた試料の焼戻硬度変化

各試料の 6×5×10mm 試片を 930°C-10mn オーステナイト化後水および油に焼入して析出硬化とともに $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態に関連する硬度変化をみた。水焼入状態では Mn-1, Cr-1 および Mo-1 のみは比較的焼入性がよく



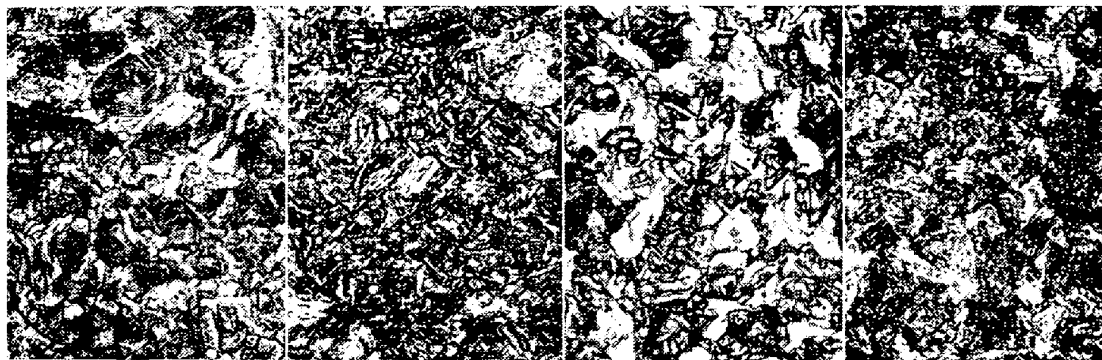
(1) Without tempering (2) Tempered at 550°C for 30mn.

Photo. 1. Electron-microscopic structures of the steel C-Cu, furnace-cooled from 930°C and then quenched from 680°C with and without subsequent tempering.

×10,000 (2/3)

ほぼ完全なマルテンサイト組織であるが、そのほかの試料は遊離フェライトとマルテンサイトとの混合した組織であり (Photo. 2 (A)), 油焼入では Mn-1, Cr-1, Mo-1 のみ微細なフェライトとソルバイトとの混合組織で、そのほかの試料はほぼフェライトに変態している (Photo. 2 (B)). Fig. 6 は水焼入試片の焼戻硬化を示す。C-05 は焼入硬度も低く焼戻によつて単に軟化するのみであるが、C-Cu は Cu の析出する以前の焼戻軟化がいちじるしいため 350°C 以上において Cu の析出硬化が明瞭に現われている。合金元素を添加すると概して焼戻軟化温度が高温側にずれて Cu の析出と重なるため、Si-1, Ni-1 では Cu の析出硬化がわずかに現われているにすぎず、Mn-1, Cr-1 では Cu の析出硬化がほとんど認められないほどである。しかし Mo-1 のみは 450~550°C で明瞭な硬度上昇を示し、他試料に比していちじるしく高い硬度を得ることは興味深い。

一方油焼入試片の焼戻硬度変化は Fig. 7 に示すように Cr, Mn, Mo の炭化物形成元素を添加したもの以外



(1) C-Cu (2) Mn-1 (A) Water quenched from 930°C.

(1) C-Cu (2) Mn-1 (B) Oil quenched from 930°C.

Photo. 2. Microstructures of the steels C-Cu and Mn-1, water-quenched and oil-quenched from 930°C.

×400 (2/3)

は Fig. 3 の $930^{\circ}\text{C} \rightarrow 680^{\circ}\text{C}$ W.Q. の場合とほぼ同様の傾向を示し、水焼入にくらべて硬度もかなり低くかつ C, Cu の硬化の山も明瞭に認められる。これらに対して Cr-1, Mn-1 および Mo-1 は焼入硬度が $930^{\circ}\text{C} \rightarrow 680^{\circ}\text{C}$ W.Q. 試片の場合よりがいて高く Mn-1, Mo-1 はとくにその上に Cu の析出硬化がいちじるしく現われて Hv 300 前後のかなり高い硬度を示した。

4. 冷間加工後の焼戻による硬度変化

冷間加工材の軟化再結晶と析出硬化が重畳した場合の硬度変化におよぼす合金元素の影響を比較するために、前記 2. と同様 $930^{\circ}\text{C} \rightarrow 680^{\circ}\text{C}$ W.Q. 処理の試料に 40% の冷間圧延を施したのち 680°C まで焼戻した場合の硬度変化を測定した。その結果を Fig. 8 に示す。いずれの試料も 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 焼戻で歪時効によると思われるわずかの硬化を示してい

るが Cu による析出硬化は Mo-1, Mn-1 以外は再結晶による大きな軟化と相殺して明らかには認められず、また Ni-1, Si-1 の曲線は C-Cu の曲線とほとんど類似し Ni, Si の添加はあまり影響を与えないようである。Mn-1 および Mo-1 では $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ で析出硬化

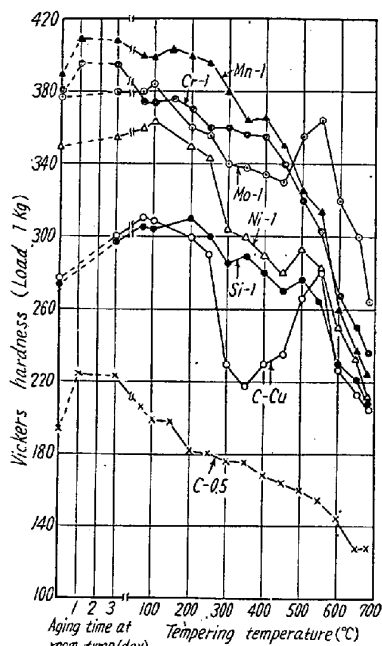


Fig. 6. Hardness change of the steels water-quenched directly from 930°C due to the aging at room temperature and the subsequent tempering at various temperatures for 30mn.

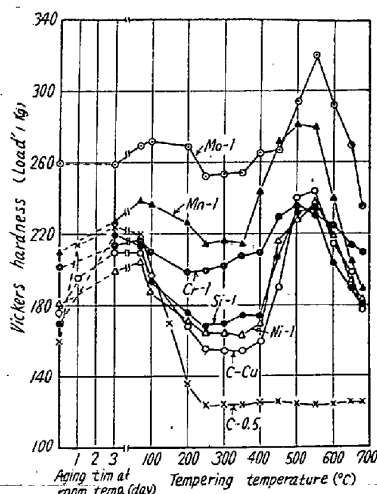


Fig. 7. Hardness change of the steels oil-quenched directly from 930°C due to the aging at room temperature and the subsequent tempering at various temperatures for 30mn.

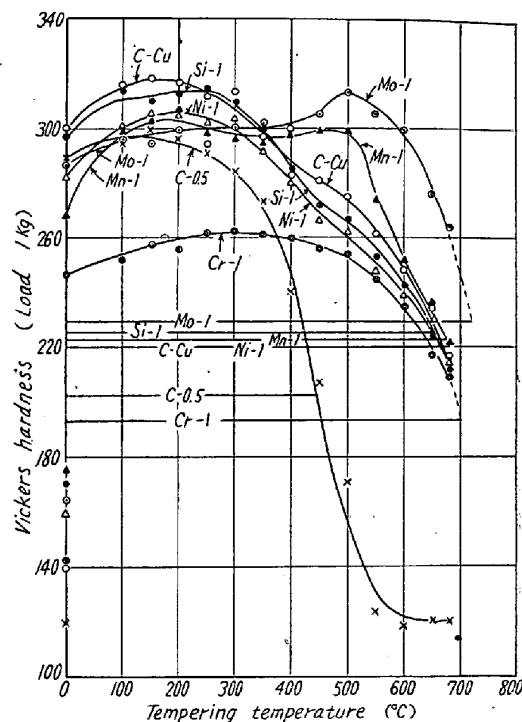


Fig. 8. Hardness change of the steels, furnace-cooled from 930°C and then quenched from 680°C followed by 40% cold-rolling, due to the tempering at various temperatures for 30mn.

が再結晶軟化に打勝つて明瞭な硬度の山を示し、とくに Mo-1 においてその傾向がいちじるしい。これら各種合金元素の再結晶軟化におよぼす影響を比較するため、前記の Fig. 3 の $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 焼戻による最低硬度値を完全軟化硬度とし、Fig. 8 の各軟化曲線において 40% 冷間加工硬度とこの完全軟化硬度との硬度差の丁度 1/2 まで軟化が進行した温度を以て軟化温度とよぶこととした¹¹⁾。このようにして求めた試料の軟化温度を Fig. 9 に示す。Cu の添加によって軟化温度がいちじるしく上

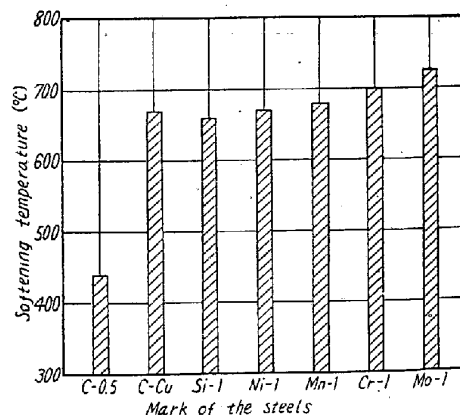


Fig. 9. Effect of alloying elements on "softening temperatures" of Cu-bearing low-C steels.

昇するが、この Cu のほかにさらに各種の合金元素を添加してもそれらの影響はあまり目立たない。しかしがいして炭化物形成元素は軟化温度を高めることがわかる。とくに Mo は鋼の再結晶温度を高め、耐熱強度を向上する元素であることはよく知られているが、本実験でも Mo-1 は Cu の析出硬化と相まつてかなり高温まで冷間加工の効果を維持することが認められる。

5. 熱間圧延時における割れの深さおよび数におよぼす添加 Ni 量の影響

Ni は Cu による赤熱脆性を防止する元素として最も有効であることはすでに知られているが Cu 1.5% に Ni を 1~3% 添加せる Ni-1~Ni-3 を大気中で 1150°C と 1250°C にそれぞれ 20mn 加熱し、小型圧延機により 1. pass で圧延率 16% の熱間圧延をほどこしてそのさい発生した表面割れの数および平均深さを顕微鏡的に測定した。その結果を Fig.10 に示した。1150°C および 1250°C のいずれの温

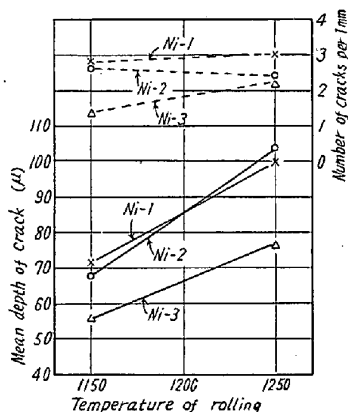


Fig. 10. Effect of Ni-content on the depth and number of cracks formed by the hot-rolling of Cu-bearing low-C steels. Holding time at the temperatures before the rolling: 20mn, reduction: 16%.

度でも試片の単位長さ当りの表面割れ発生数は Ni 量の増加とともに明らかに減少しており、また割れの平均深さは Ni-1 および Ni-2 ではとくに差異は認められないが Ni-3 ではかなり減少している。しかして 1150°C よりも 1250°C においていちじるしく割れの平均深さが大となる。これらの結果から Cu による赤熱脆性を防止するためには Ni の添加は明らかに有効であり、その添加量は Cu 含有量の 2 倍以上を必要とすることがわかる。

IV. 結 言

0.05% C, 1.5% Cu を含む含銅低炭素鋼の析出硬化特性におよぼす 1~3% の Ni, 各 1% の Si, Mn, Cr および Mo の各単独添加の影響並びに溶体化熱処理条件や、溶体化後の冷間加工の影響などについてしらべた。その結果を要約すると、

(1) 焼鈍試料を 680°C に加熱焼入れたのみではその後の常温時効および焼戻にさいして C による析出硬化

のみ現われ、500°C 付近での Cu の析出硬化はほとんど起らない。

(2) 930°C で一度オーステナイト化したのち 680°C まで 13.3°C/mn で徐冷しそこで焼入れると、その後の常温時効および焼戻で、C と Cu の析出硬化が前者は常温~100°C、後者は 350~600°C において起り、たがいにつく独立した硬度の山を示し、BUCHHOLTZ らの研究にみる Ar₁ 直下の焼入れが Cu について過飽和の固溶体を得しめるものでその温度の平衡状態に達していないことを知った。C による硬化は Cr, Mn, Mo など炭化物形成元素の添加によりやや遅れ到達硬度も低いが、Cu による析出硬化は Mo の添加によつてのみ少しく遅れかつ高硬度を示すほかは合金元素による差はごく小さい。Ni は 3% までの添加では C による硬化を減ずるのみで Cu の析出には影響しない。

(3) 930°C より水焼入したもの焼戻硬度変化においては、合金元素の添加により焼戻軟化抵抗を増すため、マルテンサイトの焼戻によるいちじるしい軟化と Cu の析出とが重なつて後者による硬化は明瞭に現われない。しかし Mo の添加の場合のみ 550°C 付近で Hv 300 程度までのかなりの硬化を認めた。930°C 油焼入試料では炭化物形成元素である Cr, Mn および Mo 添加の試料は微細なフェライト+ソルバイトの混合組織となり他に比してやや硬度高く、その上に 400°C 以上で Cu の析出による硬化が明瞭に現われるが、そのほかの試料はほとんどフェライトのみの組織となり、(2) におけると同様の焼戻硬度変化を示した。

(4) オーステナイト化後徐冷して 680°C で急冷したものをさらに 40% 冷間圧延を施して焼戻すがいいし再結晶軟化が Cu の析出と重なつて起り後者による硬化は明らかに現われないが、Mo および Mn を添加せるもののみ Cu の析出による明瞭な硬化を示した。軟化の温度は 1.5% Cu のみの添加でいちじるしく上昇するが、これに Ni や Si を加えてもあまり変化せず、Mn, Cr, Mo などの炭化物形成元素を加えると Cu 単独添加の場合よりもさらに軟化の温度が上昇した。

(5) 含銅鋼の赤熱脆性は Ni の添加により明らかに減少した。

文 献

- 1) H. BUCHHOLTZ u. W. KÖSTER: Stahl u. Eisen, 50 (1930), 687
- 2) 堀川, 久保田, 小滝: 鉄と鋼, 45 (1959), 1092
- 3) C. T. GREENIDGE and C. H. LORIG: Iron Age, 145 (1940), 22
- 4) H. G. CLEVINGER and B. H. RAY: Bull.

- Amer. Inst. Min. Eng., No. 82 (1913), 2437
- 5) A. S. KENNEFORD: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 192 (1959), 215
- 6) R. A. GRANGE, V. E. LAMBERT, and J. J. HARRINGTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959), 377
- 7) 田中, 伊藤: 鉄と鋼, 46 (1960), 267
- 8) R. I. RICKETT and W. C. LESLIE: Trans.

- Amer. Soc. Metals, 51 (1959), 310
- 9) F. NEHL: Stahl u. Eisen, 50 (1930), 678
- 10) C. S. SMITH and E. W. PALMER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 105 (1933), 133
- 11) W. JELLINGHAUS u. W. WINK: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), 559

熔融銅-鉛合金と接触する軟鋼の脆化*

(熔融相と接触する鋼材の脆化—I)

中 島 守 夫**

Embrittlement of Mild Steel in Contact with Molten Copper-Lead Alloys.

(Embrittlement of steel in contact with liquid phase—I)

Morio Nakajima

Synopsis:

High temperature bending tests and high temperature tensile tests of the mild steels in contact with various liquid Cu-Pb alloys were examined, and the dihedral angles of γ iron/Cu-Pb liquids in equilibrium condition at high temperature were measured.

As copper percentage in the liquid Cu-Pb alloys increased, the steels in contact with the liquid alloys became more brittle, that is, the surface cracking of the steels by high temperature bending became severe, and tensile strength & elongation of the steels in high-temperature tensile tests decreased. The dihedral angles of γ iron/liquid fell down to 20°C. These relation was investigated. And the fracture stresses estimated roughly from dihedral angles were compared with the stresses obtained from tensile tests.

I. 緒 言

鋼材が高温加熱によりスケールを発生し、鉄の選択酸化によつて、鋼材表面に Cu, Sn などが富化すると、これを高温加工すれば、鋼材表面に微細な亀裂を発生することはよく知られていることがらである。この富化元素により、鋼材が脆化する理由としては、いろいろの考え方があつたが、その一つは富化元素の熔融点以上に加熱されている場合、鋼材表面には富化析出元素が熔融状態で存在してをり、外力が加われば結晶粒界に滲透して破壊し、亀裂を発生するという考え方である。

かくのごとく熔融金属と接触している鋼材が、高温において脆性を示す例としては、真鍮による鋼材の高温脆性、またはメッキ製品が高温加工すると脆性を示すことなどが考えられる。さらに鋼材に限らず、非鉄金属においても、熔融金属と接触する固体金属が脆性を示す場合があるが、これらもすべて同一の現象であり、その脆

化機構は同様の原因に由来するものであると考えられる。

さてかかる熔融金属と接触する鋼材の脆化現象については、すでに 1931 年 SCHOTTKY らりが報告しており、鉄と熔解度を有する非鉄合金液が、鋼材と接触しているだけで、これに外力が加われば亀裂を発生すると述べている。

また最近、EBORALL²⁾は、熔融鉛を含有する高温の β -brass や Sn bronze が粒界破壊を起す機構について、亀裂面の表面エネルギーが熔融 Pb の存在により低下し、したがつて破壊応力が小さくなるのだとして、Griffith の式より説明している。また ROBERTSON³⁾ SMITH⁴⁾ は、Hg と接触する Cu-Zn brass が脆化するの、dihedral angle (後述) が小さいからだとして述べ

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社和歌山製造所研究試験課