

- 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

ている。さらに MCLEAN⁵⁾ は Hg による brass の脆化を説明して、つぎの概算式を満足するような応力が働けば破壊すると述べている。

$$3\sigma b \geq 2\gamma_{SL} - \gamma_B \dots\dots\dots (1)$$

σ = applied stress, b = atomic diameter,

γ_{SL} = solid/liquid interfacial energy,

γ_B = grain boundary energy of brass.

これらの報告は、液相、固相間の界面エネルギーが脆化に関係していることを示している。なおこのほか、亀裂面の表面エネルギーが低下して破壊強度が下る例としては、酸素、水素などのガスが亀裂面に吸着される場合も考えられるようである⁶⁾⁷⁾。

本報告は、熔融金属として Cu-Pb 合金を用い、これと接触する軟鋼の高温脆性について、高温屈曲試験、高温引張試験、および dihedral angle の測定を行なつて、これらの間の関係を調べた結果である。Cu-Pb 合金を使用したのは、高温平衡状態における dihedral angle 測定のさい、 γ 鉄と液相の間に、化合物その他の異相が生じないためである。

II. 高温屈曲試験

試験片の鋼材は、リム鋼圧延鋼材のリム部より採取したもので、化学成分は C=0.04%, Si=0.01%, Mn=0.35%, P=0.008%, S=0.013%, Cu=0.13, Cr=0.03%, Sn=0.015% の極軟鋼である。試験片の寸法は、10 mm ϕ $\times$ 150 mm であつて、まずあらかじめアルゴン気流中で 1100°C $\times$ 15 分間予備加熱し、これを 1120°C の熔融 Cu-Pb 合金浴中に 5 秒間浸漬したのち、取り出

してただちに 180° 屈曲試験した。屈曲半径は約 15 mm であつて、試験片はパイプ先端にはめ込んで手で敏速に屈曲した。

熔融合金浴より取出して屈曲するまでの温度降下は、実測約 20°C であるから、屈曲試験温度は 1100°C と考えられる。なお熔融 Cu-Pb 合金の組成は、Pb 0~100% の 11 種類である。また Fig. 1¹⁰⁾ によると 1100°C において Cu-Pb 合金は溶解し合い液相一相である。この屈曲試験結果を Fig. 2 に示す。すなわち Cu 100% では亀裂がはなはだしく破断しているが、熔融合金中の Pb% が増加するとともに亀裂は小さくなり、Pb 100% では亀裂はまったく存在しない。すなわち熔融合金中の Pb% が増加するとともに、これと接触する鋼材の脆化現象は認められなくなることを示している。

なお本実験では、熔融相中の浸漬時間を 5 秒間にしてあるが、この浸漬時間は 1 秒間でも 1 分間でも同様の結果を示し、たとえば 100% Cu では浸漬時間のいかにかわらず、屈曲すれば破断してしまうのである。またかかる浸漬鋼材も屈曲温度を下げて、鋼材に付着している熔融金属が凝固してしまつてから屈曲したのでは、なんら脆性を示さない。

つぎにこれらのマイクロ組織を観察して見ると、加工前の単に熔融合金中に浸漬しただけの鋼材は、合金が単に鋼材表面に付着しているだけで、鋼材内部には侵入していない。ところが屈曲後の亀裂部のマイクロ組織は、Fig. 3 に示すごとく、亀裂内部に熔融相が侵入している。しかも高倍率で見ると、細い亀裂の最尖端まで熔融相が侵入し完全に充満していることが判る。すなわち亀裂の進行と熔融相の侵入は同時に起つてをり、新しく発生する亀裂面に接する雰囲気は空気ではなく、常に熔融相に接触しながら亀裂の進行を起していると推定される。

また亀裂の進行は Fig. 3 に示すごとく、austenite grain boundary にそつて起つたと考えられる形状を呈している。Fig. 4 はこれを裏付けるもので、18-8 stainless を上記と同様、アルゴン気流中で加熱後熔融 Cu 中に 5 秒間浸漬して、ただちに屈曲したもののミク

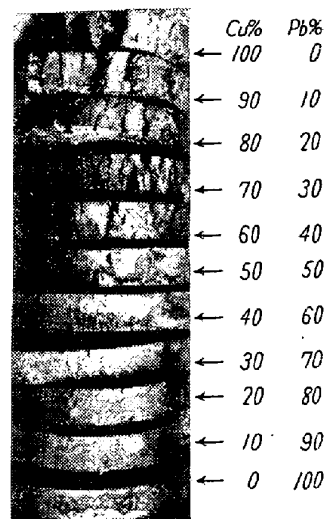


Fig. 2. Bending test results of the mild steels contacted with various Cu-Pb liquids at 1100°C.

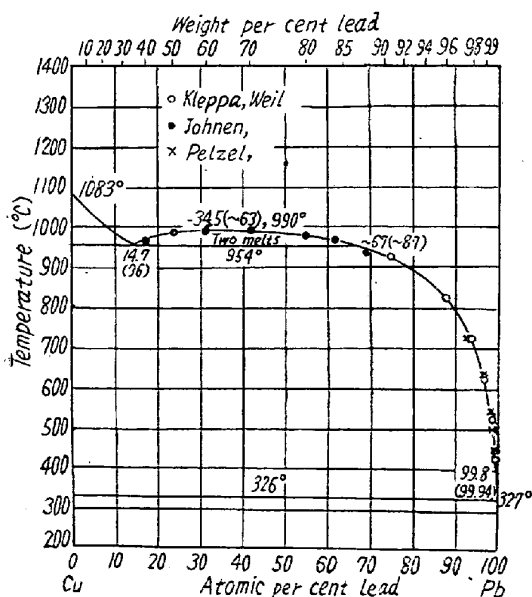


Fig. 1. Cu-Pb diagram. (M. HANSEN)

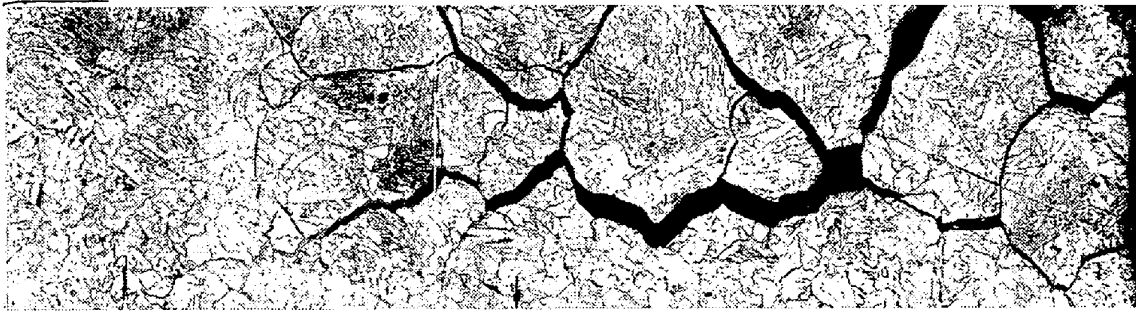
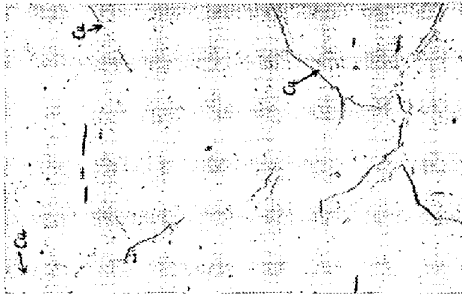

 Nital etch. $\times 100$ (2/5)

 No etch. $\times 100$ (2/5)

Fig. 3. Cracking of the bended mild steel in contact with liquid Cu at 1100°C. Hair cracks are filled with Cu.

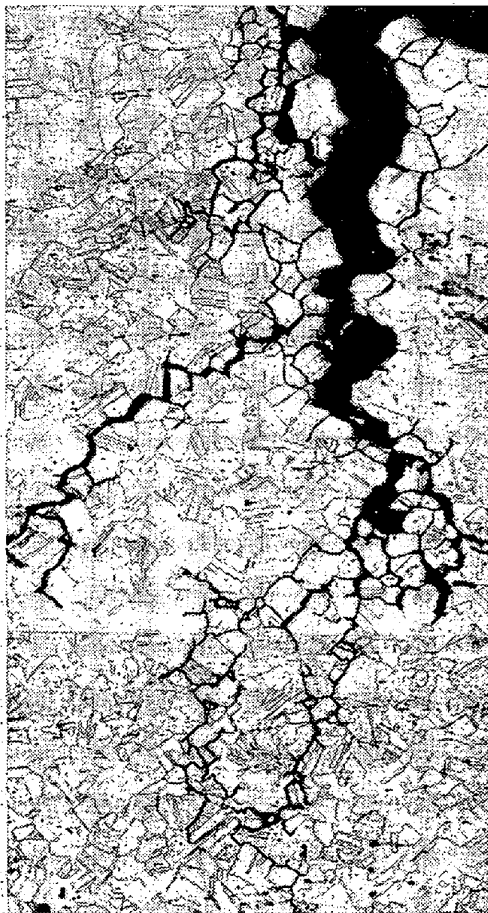

 $\times 60$ (1/2)

Fig. 4. Cracking of the bended 18·8 stainless steel in contact with liquid Cu at 1100°C.

口組織であつて亀裂は明らかに austenite grain boundary に沿つて進行していることが判る。また 600°C の Zn-Sn 合金中に浸漬後、屈曲した軟鋼材は、別報に示すごとく、ferrite grain boundary にそつて亀裂の進行しているのが観察される。

すなわちこの種の脆化現象は、加工前すでに熔融相が固体金属内に侵入しているために起る現象ではなく、亀裂の進行と熔融相の侵入が同時に起つており、亀裂面は常に熔融相に接触しながら進行し、かつ結晶粒界にそつて起つてゐる破壊である。

III. 高温引張試験

引張試験片の鋼材は、高温屈曲試験の材料と同一である。この試験片の寸法は、Fig. 5 のとおりであつて、この試験片の一端には熔接棒が熔接してあつて、これを掴んで実験操作を敏速に行なえるように考慮した。

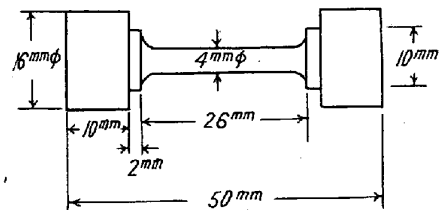


Fig. 5. Specimen for high temperature tensile test

さて実験手順は、この引張試験片をアルゴン気流中で 1100°C $\times$ 15 分間加熱したのち、つづいて 1150°C の熔融 Cu-Pb 合金中に 5 秒間浸漬し、これを取り出して引張試験装置にはめ込み、ハンドルを回して素早く引張試験した。試料を熔融合金中より取出して引張るまでの温度降下は、実測約 50°C であり、引張試験温度は 1100°C と考えられる。引張試験装置は Fig. 6 のとおりであつて、歪計と電磁オッシロを使用して、荷重と引張時間を測定した。

オッシロより求めた引張所要時間は、0·1~0·5秒間であり、引張速度（試験片の肩から肩までの伸びを引張所要時間で除したもの）は、約 20~40 mm/s である。

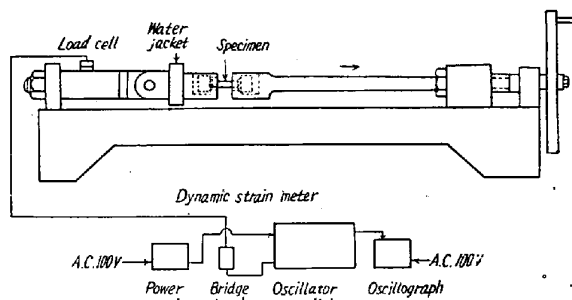


Fig. 6. Apparatus for high temperature tensile test

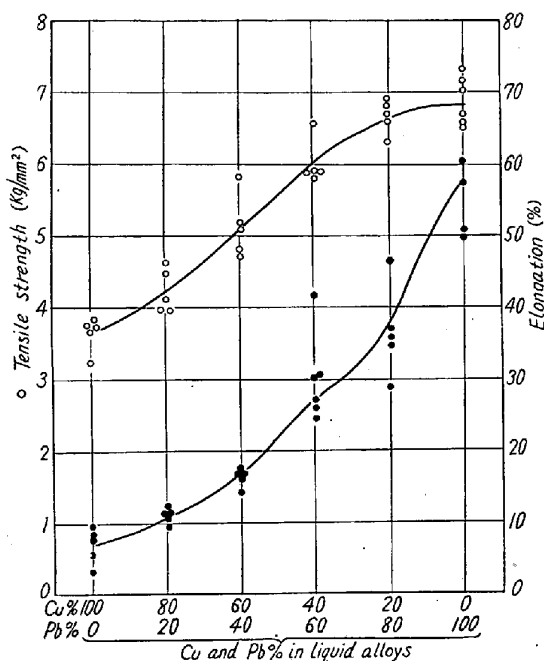


Fig. 7. Tensile test results of the mild steels in contact with various Cu-Pb liquids at 1100°C.

引張試験の成績は Fig. 7 に示す。これによると、Cu 100% では抗張力、伸びが最低で、それぞれ 3.6 kg/mm²、6.7% 程度であつて、いちじるしい脆性を示すが、Pb% の増加とともに抗張力、伸びともに増加して脆性は減少して行き、Pb 100% では、それぞれ 6.9 kg/mm²、58% 程度に増大している。かくのごとく Cu の多い場合に、抗張力も低く伸び率もいちじるしく低いということは、熔融 Cu によつて鋼材がいちじるしく脆化することを示すものである。Fig. 8 は引張試験後の試験片の形状を示す写真であるが、Cu 100% ではほとんど伸びも絞りも生じておらずいちじるしい脆性を示すが、Pb% の増加とともに試験片の伸びが増し、Pb 100% ではいちじるしく伸びかつ激しく絞られているのが判る。

Cu% Pb%

100	0
80	20
60	40
40	60
20	80
0	100

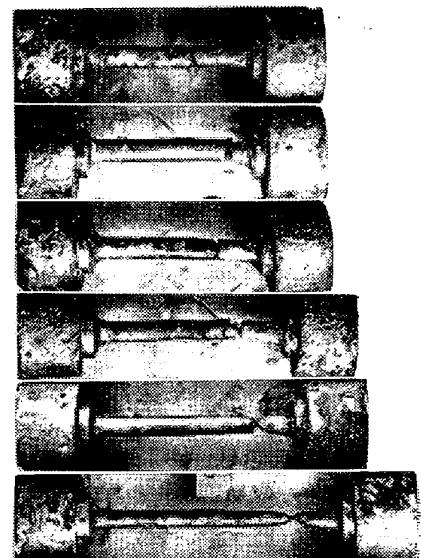


Fig. 8. Tensile test results of the mild steels contacted with various liquid Cu-Pb alloys at 1100°C.

IV. Dihedral angle の測定

高温における異相金属間の界面エネルギーは、結晶粒界において Fig. 9 のごとく平衡状態で表面張力として釣り合い、つぎのごとき関係式が成立する。

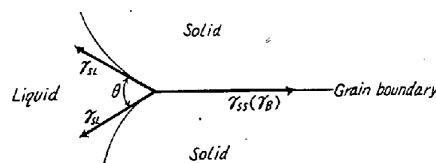


Fig. 9. Equilibrium at the intersection of a grain boundary and two interphase boundaries.

$$\gamma_B = 2\gamma_{SL} \cos \theta / 2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 γ_B = grain boundary free energy

γ_{SL} = solid/liquid interfacial free energy

そしてこの場合の角度 θ が dihedral angle と称されるものであつて、実際のミクロ組織で観察される角度は、いろいろな面で切られているから、その傾度分布をとつて見ればその最大傾度の角度が、true dihedral angle となる⁴⁾⁵⁾⁸⁾⁹⁾。

さて本実験においては、つぎのごとき方法で dihedral angle の測定を行なつた。まず前記と同じリムド鋼圧延鋼材のリム部のヤスリ粉を作り、つぎに各種%の Cu-Pb 合金（一相熔融状態から水冷して作ったもの）のヤスリ粉を作つた。そしてこの2種類のヤスリ粉を同量ずつ混合し、この混合物を鋼製容器（20mm×8mmφ の

銅棒に 4mm ϕ の孔を穿つたカップ状のもの) に詰め、これに鋼栓をして圧縮し、これをアルゴン気流中で 1100°C $\times$ 1 時間加熱して平衡状態に達せしめたのち、水中冷却した。

つぎにこの水冷試料を切断研磨して、そのマイクロ組織をフィルムに撮影し、(試料 1 個につき 10 カ所撮影) これを拡大投影して角度 θ を測定した。なお試料 1 個につき角度の測定は約 200 カ所ずつ行なつた。このマイクロ組織の例を Fig. 10 に示す。この白い部分が鉄粒子であり、着色部が Cu-Pb alloy である。さて角度の測定は、鉄粒子の groove に切線を引いてその角度を測定した。この groove の先端は、元の austenite grain boundary である。



No etch. $\times 500$ (2/3)

Fig. 10. Microstructure of Fe-CuPb alloys cold pressed, annealed at 1100°C for 1h and quenched. (Cu 60% Pb 40%)

角度の測定結果は Fig. 11 に示す。実際の測定値は 1 度単位であるが、Fig. 11 には 4 捨 5 入して 10 度単位で記入してある。この頻度図における最大頻度の角度が、true dihedral angle θ である。この結果によると、Cu 100 では dihedral angle は約 20° である。そして Pb 含有量の増加とともに θ は増大し、Pb 90% では約 60° となつている。Pb 100% では θ は非常に

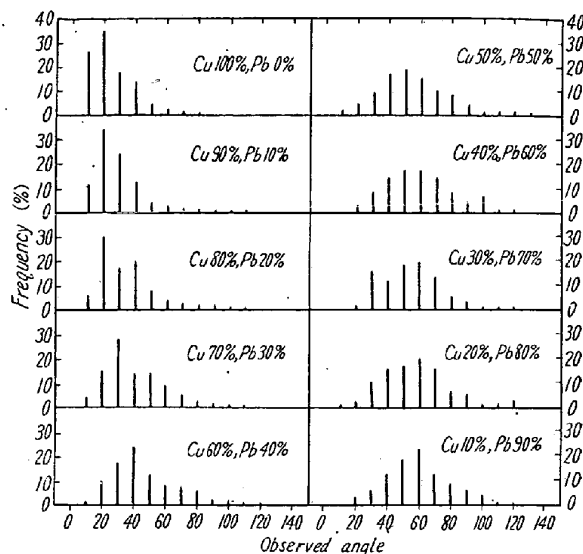


Fig. 11. Distribution of observed dihedral angles of Fe-Cu Pb alloys cold-pressed, annealed at 1100°C for 1h and quenched.

大きく 180° に近づくとと思われるが、測定不可能であつた。なお Cu 100% に対しては測定例があり、たとえば SMITH⁴⁾ は $\theta = 20^\circ$ at 1125°C としており、本測定値と一致している。

さて dihedral angle θ が小さくなるということは、(2)式より明らかなごとく、relative interfacial energy γ_{SL}/γ_B が 1/2 に近づくことを示している。したがって今 austenite grain boundary にそつて亀裂の発生するに要する surface energy を $2\gamma_{SL}-\gamma_B$ と考えると、 θ が小さければこの energy が微小であつて、わずかの応力で破壊し得ることが推定される。仮に前述の MCLEAN⁵⁾ の概算式 (1) によつて、この破壊応力を求めて見ると Table 1 の σ_1 のごとくなる。ただし γ 鉄の atomic dia. $b=2.52\text{Å}$ とし、austenite grain boundary free energy $\gamma_B=850\text{ ergs/cm}^2$ (saturated Cu & S at 1105°C VAN VLACK⁶⁾) とした。この Table

Table 1. Results obtained when mild steels in contact with various liquid Cu-Pb alloys at 1100°C.

Liquid alloy Cu% Pb%	Dihedral angle θ°	Relative inter- facial energy γ_{SL}/γ_B	γ_{SL} ergs/cm ²	$2\gamma_{SL}-\gamma_B$ ergs/cm ²	σ_1^* kg/mm ²	σ_2^{**} kg/mm ²
100 0	20	0.5063	432	13	1.8	{ 4.4 4.3 4.3 4.4 4.0 4.9 5.3 4.8 5.5 4.9 7.2 5.8 6.4 6.4 5.9 9.2 8.5 8.7 7.8 8.0 13.8 13.8 11.8 13.0 12.2
80 20	25	0.5122	435	20	2.7	
60 40	40	0.5321	452	54	7.3	
40 60	55	0.5637	479	108	14.6	
20 80	60	0.5774	491	131	17.7	

* Obtained from equation (1). ** Obtained from tensile tests.

1によると, liquid 中の Cu% が増加するにしたがい dihedral angle が小さくなるということは, 界面エネルギー γ_{SL} が低下して, relative interfacial energy γ_{SL}/γ_B が 1/2 に近づき, austenite grain boundary cracking に要する破壊応力が低下することを示しているのがよく判る. なお Table 1 の最右端 (σ_2) には, 前記高温引張試験より求めた真応力 (Max. load を一様伸部断面積で除した) 値を参考のため併記した.

V. 結 言

熔融相として liquid Cu-Pb alloy を使用し, これと接触する鋼材の脆化について試験した. その結果 liquid 中の Cu% が増加するにしたがい, 屈曲試験では亀裂の発生がいちじるしくなり, 引張試験では抗張力伸びがいずれも低下して明瞭な脆化が認められ, また, dihedral angle は小さくなつて結晶粒界破壊の応力が漸次低下することが推定された. 通常の破壊は, 鋼材の欠陥に起因して破壊して行く場合が多いと考えられるが, この種の脆化現象はそれと異なり, 熔融相が接触しているために, 亀裂面の界面エネルギーが低くて, 結晶粒界エネルギーのほとんど 1/2 に近く, したがって結晶粒界破壊に要するエネルギーが非常に低値となつて, 金属の表面から結晶粒界にそつて破壊して行くものと推定される. そして亀裂の先端に熔融相が補給される限り,

低い応力下で亀裂が進行して行くと考えられる.

本研究には, 大阪大学教授美馬源次郎博士, 足立彰博士の御教示を賜わり, また住友金属工業株式会社和歌山製造所小田助男所長, 高椋正雄技術部長, 研究試験課長下川義雄博士には本実験の便宜と御激励を頂き厚く御礼申し上げます. (昭和35年3月寄稿)

文 献

- 1) H. SCHOTTKY, K. SCHICHEL & R. STOLLE: Arch. Eisenhüttenw., 4 (1931), 541~547
- 2) R. EBORALL & P. GREGORY: J. Inst. Metals, 84 (1955), 88~90
- 3) W. D. ROBERTSON: J. Metals, 3 (1951), 1190~1191
- 4) C. S. SMITH: A.I.M.E. Institute of Metals Division (1948), 15~51
- 5) D. MCLEAN: Grain Boundaries in Metals. Oxford at the Clarendon Press (1957), 99~100
- 6) N. J. PETCH: Progress in Metal Physics, 5 (1954), 37~39
- 7) 藤田英一: 転位論の金属学への応用, 日本金属学会編 (1957), 189
- 8) K. K. IKEYUE & C. S. SMITH: Metals Transactions 185 (1949), 762~768
- 9) L. H. VAN VLACK: J. Metals, 3 (1951), 251~258
- 10) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), 610

熔鉄の窒素の溶解度におよぼすニッケル, コバルト,

モリブデン, クロム, バナジウムの影響*

(熔鉄の窒素の溶解度について—II)

前 川 静 弥**・中 川 義 隆**

Effect of Nickel, Cobalt, Molybdenum, Chromium and Vanadium on the Solubility in Liquid Iron.

(Solubility of nitrogen in liquid iron and iron alloys—II)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The solubilities of nitrogen in liquid Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Mo, Fe-Cr, and Fe-V alloys were measured at 1600~1750°C under 760mmHg pressure by the same method as in the report-I (ib., Tetsu-to-Hagané, Vol. 46 (1960), 748).

* 昭和35年4月本会講演大会にて発表 ** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所 理博