

鑄鋼の高温龜裂に関する研究(II)

木下 禾大*

ÜBER DEN HEISSBRUCH DES STAHLGUSSES (II)

Toshiro Kinoshita

ZUSAMMENFASSUNG:—In dem ersten Referat sind der Einfluss der Stoffmaterie auf den Heissbruch des Stahlgusses sowie der Einfluss der verschiedenen Elemente auf den Stahlguss berichtet, und haben einige bruchauhebende Sonderelemente untersucht. In dem zweiten Referat sind der Einfluss der Sonderelemente und die Ursache des Heissbruches mitgeteilt. Die Ergebnisse sind zusammengefasst als folgendes:—

- (1) Der Hauptgrund des Heissbruches ist die Existenz von einer Residuum von des S in der Korngrenze als ein Schmelz von dem System Fe-S bei Temperaturen über 1000°C
- (2) Um den Heissbruch des normalen Stahlgusses zu vermeiden, nötigt es $Mn/S > 70 (S=0.01)$.
- (3) Die rund 0.5% Zusätze von je Cr, W, Mo, V, Ti usw. unter dem Zweck für Hemmung der Heissbruch bezeichnet, dass die Elemente Cr und W einen sehr effiziente Wirkung haben, während die andere einen fast indifferente Effekt.
- (4) Der Zusammenhang von der Heissbrüchigkeit und dem Heissbruch sind untersucht, und beide Phänomen sind vermutlich verursacht vom S im Stahl. Indessen, die materialen Erforderungen von dem Heissbruch sind strenger als die von der Residuum in der Korngrenze.
- (5) Es gibt eine Meinung einige Sonderelemente hinzufügen um den Heissbruch zu vermeiden, aber es ist eher zu betonen, dass das wichtigste Element das S ist, das im Schmelzverfahren vom Gusstahl bisher leicht vernachlässigt worden ist.

I 緒 言

第I報¹⁾に於て著者は鑄鋼の高温龜裂に及ぼす材質の検討を行ひ、普通鑄鋼に於ては龜裂の主因をなすものは、一次品の粒界に残留する硫化物であつて、成分的に見て微量のSが重大なることを述べ、その他の成分による龜裂發生の難易を試験し、Mnが龜裂防止に有効であることを述べたが、更に特殊元素の二三に就て龜裂阻止作用のあるものを求めたのである。本報告にはこれ等特殊元素の龜裂に對する作用、龜裂の原因、龜裂防止に必要な成分範圍等に就て報告するものである。

II 特殊元素の高温龜裂に對する作用

第I報に述べた放射型金型を用ひて、Mo, W, Cr, V, Tiに就て龜裂阻止能力の有無を試験した。試験片は3.5t鹽基性電氣爐により熔解精鍊した熔鋼を、豫め鐵合金を投入してある小取鍋に取り、各元素を熔解せしめて鑄造した。

使用した鐵合金は第1表の如きものである。鑄造温度は1540~1550°Cとし、金型は常温の儘とした。今回の試験の目的が、少量の添加により龜裂の阻止に有効な元素を求

めることにあつたので、各種元素添加の範圍は大體0.5%迄とした。

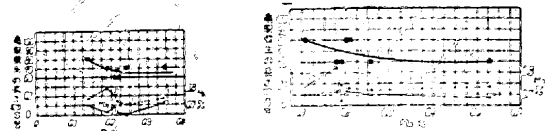
第1表 特殊合金添加用鐵合金表

	C	Si	Al	Cr	W	Mo	V	Ti
Fe-Mo	2.02	0.64	0.06	0.20	—	59.87	—	—
Fe-V	0.23	2.15	2.73	0.11	—	—	42.42	—
Fe-W	0.26	0.68	0.65	—	76.32	—	—	—
Fe-Cr	0.23	2.71	0.17	57.92	—	—	—	—
Fe-Ti	0.03	1.03	7.34	—	—	—	—	40.76

試験片の基準とした鑄鋼の成分は、大體次の如きものであつた。

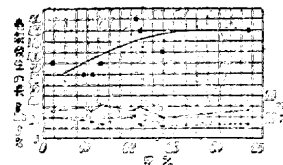
C	P	S	Cu	Mn	Si
0.20	<0.020	<0.010	0.25	0.7~0.8	0.30~0.35

試験結果を第1圖に示す。この結果を見るに、龜裂阻止



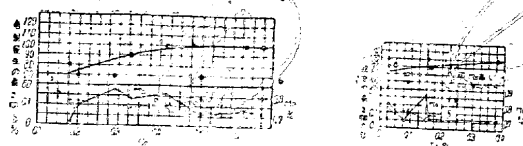
(I) Vの影響

(II) Moの影響



(III) Wの影響

* 三菱重工業長崎造船所



(IV) Cr の影響 (V) Ti の影響
第1圖 鑄鋼の高温龜裂に及ぼす特殊元素の影響

に有効な元素は Cr, W であり, 特に W は有効である. Ti は僅に龜裂阻止の傾向を示し, Mo, V は龜裂を助長する傾向を示した. これ等の結果は各元素の脱酸効果, 耐熱性, 又はオーステナイトの粒度等と必ずしも一致しない. 特に一部の人々に稱へられて居る Mo-鑄鋼には龜裂が少ないといふことは, 今回の試験では實證されなかつた. 第I報にも述べた様に, 高温龜裂の原因が一次晶の粒界に残留する硫化物(詳しく言ふと硫化物による Fe-FeS 融液)によるとするならば, 特殊元素の影響に就ても各元素の Fe-FeS 系融液(若しくは硫化物)に及ぼす影響, 一次晶の大きさ, 脱酸生成物の形等が作用するであらうが, これ等に就ては未だ資料に乏しく, 將來の研究に俟つものが多し.

III 高温龜裂に及ぼす材質の影響に就て

第I報に於ける鑄鋼中の普通成分及び本報告中に試験した様な, 一般的な特殊元素の高温龜裂に及ぼす影響を總括すると, 次の様な結果を與へる.

1. 龜裂阻止に有効な成分 Mn, Cr, W, Si.
2. 殆ど影響無きもの P, Cu, C, V, Ti.
3. 龜裂に對して悪影響を與へるもの S, Al, Mo.

これ等の結果を猶少しく補足すると, P, Cu は多量に材料中に存在する場合には有害となるが, $P < 0.05\%$, $Cu < 0.3\%$ 程度では, その作用も輕微であり, 實際に使用される鑄造用鋼として, 兩者共この範圍以上となることは餘り無いことを考へると, 實用上影響無しと斷じてよいであらう. 次に特殊元素として検討した Cr, W, Mo, V, Ti 等に就ては, 普通鑄鋼の性質を變へない程度の少量の添加で, 龜裂阻止の能力のあるものを求めたのであるが, これ等の中有効な Cr, W 兩者に就ても, これ等を加へることは, その他の鑄造材として要求される性質に就ての資料に乏しく, 直ちに普通鑄鋼に加へることは異論もあると考へられる. 結局普通鑄鋼としては, Mn, S を尙一層重視すべきことを強調するものである.

又本試験の實用上の問題に就ては, 後述の高温曲げ試験

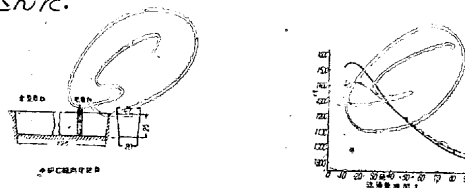
の検討に際して述べるが, 第I報中の鑄造製品の龜裂と成分との關係, 就中 Mn, S の關係が諸試験の結果と一致すること, 龜裂は鑄物の外皮としての一次晶が, 凝固するや否や發生することを考へるならば, 試験片と製品との間の質量の差はさして重要でなく, 本試験の結果が相當の實用性のあることが認められる. 實際 $Mn=0.7\%$, $S < 0.01\%$ を目標として作業しつつある我々の所では, 龜裂による廢却品は殆ど無く, 生産重量の 0.1% (總廢却品の 2%) に過ぎぬ*に反し $Mn=0.05\%$, $S=0.03\%$ 程度の某所に於ては, 龜裂による廢却率が總廢却品の 40% に及ぶことが, これを雄辯に實證するものと信ずる次第である.

IV 高温龜裂に對する見解

これ迄の試験の結果, 高温龜裂を起す材質的の因子として, Mn, S が重要であること, 實際の高温引張試験の結果も Mn 一定の場合, S の増加と共に伸が著しく減少すること等より, 從來の赤熱脆性に關する見解としてのオーステナイトの結晶粒界に残留する硫化物の影響によるといふことと, 相關聯して兩者の類似性が考へられるのである. ただ赤熱脆性と高温龜裂との間には, その發生の温度に著しい相違があり, 自然 Mn/S の關係も異なるべきであり, これ等を今一度試験すると共に, 高温龜裂の性格の検討を試みたのである.

1. 高温曲げ試験の再検討

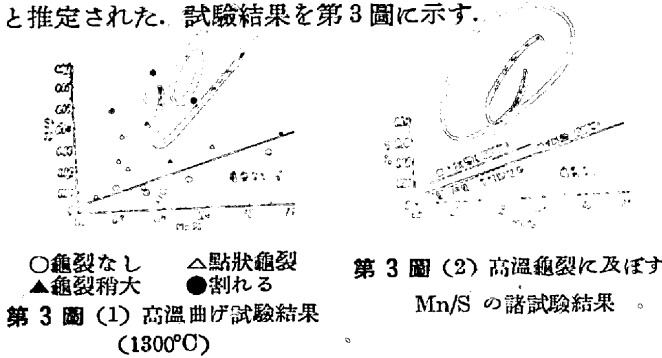
第I報に於て高温曲げ試験を行つて, 龜裂に及ぼす Mn, S の影響を検し, その結果は他の試験結果と一致する傾向を示したが, 最も重要な Mn/S の關係が稍低く現れたので, 今回は更に試料冷却速度の測定を補正して, 再検討を行つた. 曲げ試験の試料の大きさ, 冷却曲線, 測定の方法は, 第2圖に示す通りで試料は常温の型に鑄込み Pt-Pt•Rd 熱電對は石英保護管と共に十分豫熱し, 金型の底部に石英管の下端部を押つけて保持し, 1550~1540°C で試料を鑄込んだ.



第2圖 高温曲げ試験片冷却状況測定結果

この結果より見ると, 前回の曲げ試験は, 鑄込後 40s で金型より取出し, 50s 前後より曲げを開始し, 70s 附近で終つて居るので, 試験温度は略 1200~1000°C と推定さ

れ第I報の推定よりも可成低温であることを示して居る。依つて今回は鑄込後 20s で型より取出し、30s 前後より曲げを開始した。この場合の曲げの温度は、1350~1200°C と推定された。試験結果を第3圖に示す。



第3圖 (1) 高温曲げ試験結果 (1300°C)

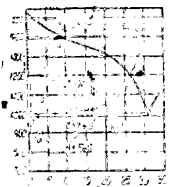
第3圖 (2) 高温龜裂に及ぼす Mn/S の諸試験結果

この結果より見ると、龜裂を阻止する Mn/S の値は、大體前回の鑄造試験結果等と一致し、S=0.01% に於て Mn/S > 70 を示すのである。これと前回の曲げ試験の結果とを對照して、温度が低くなると、Mn/S の値は小さくなることを知るのである。又逆に鑄造試験結果から、龜裂發生の限界が S=0.01%, Mn=0.7% を示すことより、龜裂發生の温度が 1300°C 以上と推定されるのである。

2. 高温龜裂と赤熱脆性との關係

高温龜裂も赤熱脆性も、その脆性を起す原因は齊しく硫化物に歸し得ることは、間違無いと考へるが、更に少しく詳細に考察して見よう。

Fe-S の状態圖は、第4圖に示す通りであるが、この中 Fe 側の S の固溶度に就ては、猶正確な結果を缺いて居る様であるが、これ迄の結果を調査すると第2表の通りである。又 Howe, Odelstein, Cain²⁾ 氏等によると、赤熱脆性を起す S の限界として 0.014~0.020% を擧げて居り、これ等の結果は第4圖、第2表及び我々の實驗結果と可成良く一致すること



第4圖 Fe-S状態圖

M. Hansen; Die Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin, 1936.

第2表 Fe 中の S 溶解度³⁾

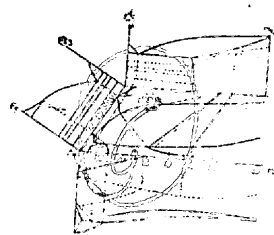
研究者	°C	S%
Arnold and McWilliam	1150	0.01 ~ 0.02
Fry	940	0.015 ~ 0.020
Ziegler	—	0.03
Treitschke und Tammann	780	1.5
宮崎	—	0.5(FeS)

を示して居る。

猶状態圖に示される様に、Fe-S には 985°C に共晶があり、この温度以上では、S の値が Fe 中への固溶限以上になると、一部融液が残留することを示し、又 S の固溶限も

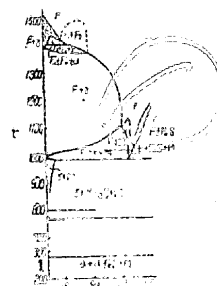
1000°C 以上で温度の上昇と共に減少することを示して居る。これは高温曲げ試験に於て龜裂發生の範圍が、試験温度の上昇と共に、S の値の低い方へ (Mn 一定の場合) 移行することと一致する。かかる結果より高温龜裂も、赤熱脆性も共に硫化物による現象であり、唯赤熱脆性が 985°C 以下でオーステナイトの粒界に現れる脆い硫化物によるのに反して、高温龜裂は一次晶の粒界に残留する FeS 系の融液によると推察されるのである。普通今回の試験試料の様に Mn=0.7% 程度の鋼中では、硫化物は殆ど全部無害な MnS となり、FeS は残らないと言ふ從來の見解と、この點一致しない。

次に Mn による龜裂阻止の作用を考へて見ると、第5圖



第5圖 Fe-FeS-MnS-Mn 状態圖

の Fe-Mn-S 系状態圖⁴⁾ に示される様に、普通我々の取扱ふ様な鋼材の成分範圍では、MnS, FeS 或はこれ等の共晶の析出は、何れも相當低温になつて初めて起ることを示し從來一般に考へられて居た様に、



第6圖 Fe-FeS-MnS-Mn 切斷状態圖

に、先づ融點の高い MnS が析出するといふことは見られないのである。又第6圖のこの系の Mn2% 附近の切斷圖⁵⁾ にも示される様に、高温龜裂發生温度と考へられる 1300°C 附近には、Fe-S 系状態圖と比較して、異なる相の存在を示さず、兩者共に融液と Fe の結晶のみ晶出することを示して居る。この様に考へると、結局 Mn による龜裂阻止の作用は、説明出來なくなるが、一歩

翻つて Fe-S 系のみを考へて、龜裂發生の原因が前述の様に、Fe 中への S 固溶限が問題であるとするならば、Mn の作用に就ても同様のことが推論されるのである。即ち Fe 中の S の固溶限が、Mn の添加と共に大きくなり、Fe のみの場合よりも多量の S の影響に耐へ得るのではないかと考へられるのである。然し Fe-Mn に對する S の固溶度も明かでない現在では、以上のことは唯一方的の推論にすぎず。今後の研究により明かにされるものと信ずる次第である。何れにしてもかかる影響を來す S の量は、本來微量であるから、龜裂の主因をなす融液も微量であり。

粒界の薄膜とも言ふべき程度のもので、顕微鏡組織で明かに指示することは困難であることも了解出来るのである。

3. 酸化物の影響に就て

従來の研究特に獨逸の研究では、鋼中の酸化物が赤熱脆性若くは高温脆性に非常に、大きな影響があることを提唱して居る、⁽⁴⁾然しこれ等の研究に使用された鋼材は、多くは平爐鋼であり、電氣爐鋼でも鋼塊として製造されたもので、強度に脱酸されたものでないことは注目する必要がある。著者も酸化物が高温龜裂に影響することは認めるものであつて、第I報中にもこれに觸れたのであるが、著者の場合は強度に脱酸された一定の鑄鋼材に就てであつて、(CaCO₃-CaF₂系の還元期鋼滓を使用する)⁽⁹⁾酸化物の影響が第一義的でないことを述べるに過ぎない。今回の試験でも一々酸化物の分析を行はなかつたが、大體の酸化物の量を他の例に就て示すと第3表の通りである。(酸化物の分析方法は鹽素法によつた。)⁽⁷⁾

第3表 鑄鋼酸化物分析結果(鹽素法による)

試料番號	Al ₂ O ₃ %	FeO%	SiO ₂ %	MnO%	全酸素量%
1	0.0017	0.0190	0.0052	—	0.0077
2	0.0042	0.0130	0.0062	—	0.0084
3	0.0036	0.0179	0.0052	—	0.0085
4	—	0.0317	0.0166	0.0014	0.0159
		(Al ₂ O ₃ を含む)			
5	—	0.0204	0.0100	0.0009	0.0100
		(Al ₂ O ₃ を含む)			
E. W. Fell の試料	平爐鋼				0.02~0.1
F. G. Norris の試料	平爐鋼				0.01~0.2

V 總 括

鑄鋼に發生する高温龜裂を防止するために、先づ材料に検討を加へることとし、各組成元素及び二三の特殊元素の高温龜裂に及ぼす影響を試験し、併せて高温龜裂發生の原因を考察した結果は次の通りである。

1. 高温龜裂の主因は、鋼中のSが、1000°C以上でFeS系融液として、一次晶の粒界に残留するためであり、Mnはこれを阻止する作用を有する。

2. 普通鑄鋼の高温龜裂を阻止するためには、Mn/Sに

一定の値があり、S=0.01%ではMn/S > 70を必要とする。

3. その他の成分の影響は次の通りである。

龜裂阻止の作用あるもの、Si.

殆ど影響無きもの、或は悪影響あるも輕微なるもの、C, P, Cu.

有害なるもの、Al. (脱酸劑とし添加するもの)

4. 龜裂阻止の目的のもとに、Cr, W, Mo, Ti, Vを各0.5%程度添加して試験の結果、Cr, Wは相當有力な阻止作用があるが、他のものは殆ど無力であつた。

5. 高温龜裂と赤熱脆性との關係を考察して、兩者共にSの影響によることを推論したが、高温龜裂は一次晶の粒界に残留するFeS系融液によるものであり、それだけ赤熱脆性に比して材質的要求が苛酷である。

6. 高温龜裂防止の見地より、一部特殊元素を添加することも考へられるが、それよりも従來鑄鋼熔解作業に輕視され勝ちであつた、Sの問題を再考する必要があることを強調するものである。

本報告は専ら材料の見地から高温龜裂を取扱つたので、實際に發生する龜裂に及ぼす他の諸條件、龜裂發生の根本をなす鑄造應力、更にその防止法等には觸れて居ないのであつて、これ等に就ては今後の研究の結果を期待するものである。

終りに毎日の多忙な作業の傍ら熱心に實驗に協力された現場係員諸氏の勞苦に對し深甚の謝意を表するものである。

参 考 文 獻

1) 木下: 鐵と鋼, 29年, 8號(1943).
 2), 3) Benedicks and Löfquist: Non-Metallic Inclusions in Iron and Steel. (1930).
 4) E. W. Fell: Arch. Eisenh. 4. Jahr Heft 8 Feb. (1931.)
 5) F. Hatlaneck: Arch. Eisenh. 4. Jahr Heft 4, Okt. (1930.)
 6) F. G. Norris: Jour. Iron St. Inst. No., 2 1933.
 7) 木下: 金屬學會, 第5卷, 7號, (1941)
 8) R. Vogel: Arch. Eisenh. 6, (1932/33.)
 9) 平岡: 鑄物, 12卷, 11號(昭15年).