

# 銅及酸素を含む鋼の高温脆性に就いて

高寺 健吉\*・松浦 二郎\*・桐野 利定\*

## ON THE RED-SHORTNESS OF STEEL CONTAINING COPPER AND OXYGEN.

*K. Takadera, N. Matuura and T. Kirino.*

**SYNOPSIS:**—As the cause of red-shortness, it is wellknown that copper metal freed from steel in oxidation penetrates into grain boundary and makes bending cracks on the surface of the steel at high temperatures. In our research of the low carbon steel containing copper content below 0.4 % and ordinary commercial steel, we have found the fact that such low copper content is not serious factor, but heating in the strong oxidizing atmosphere is the main factor of the surface cracking; i. e. the oxidation red shortness. Over 1200°C the red shortness of the steel (on an Oelsen bending test machine) recovers and surface cracking diminishes. This suggests the existence of the temperature range of oxygen hot shortness and the authors ascertained the temperature range of the shortness both in hot bending test and hot impact test. Other factors such as sulphur are also considered red and heating in the atmosphere of hydrogen or mere prevention of strong oxidation surely makes less cracks.

The surface cracks of the steel containing 0.1~0.4% copper at the temperature range 900°~1200°C may be attributed to the oxygen inclusion of the steel.

### I. 緒 言

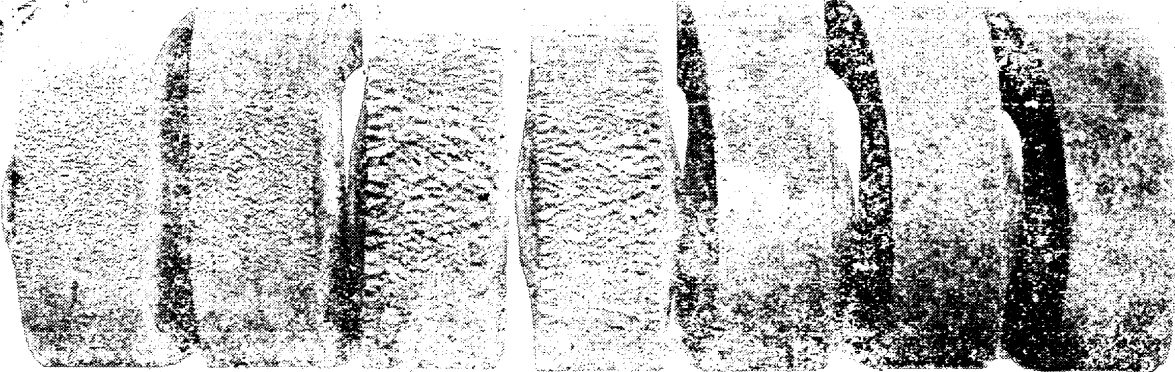
工業用鋼程度の Cu 含有量の鋼に生ずる高温屈曲脆性は多少ともあれ Cu 量に關聯して起る。而して Cu の酸化物が粒界を包むと云ふ説, Cu の硫化物に依ると云ふ説, Fe-Cu 低融點合金の薄膜をスケールの下に生じて, これが粒界に浸透すると云ふ説等<sup>1)</sup>があり, 又 Cu による脆性を起す含銅量に就いても, Cu 0.5% 以下の脆性は Cu 以外の元素に依るものとし<sup>2)</sup>, Cu 0.2 % でも Cu が鋼の鍛錬に對して脆

化する等の報告<sup>3)</sup>がある。我々は工業用鋼程度の低含銅量の鋼に於いて高温屈曲時に發生する表面の割疵が是等の説明のみに依つて解明せられない事實を認めた。依つて是等の認められた現象について二三報告をする。

### II. 低含銅鋼の高温屈曲脆性温度範圍

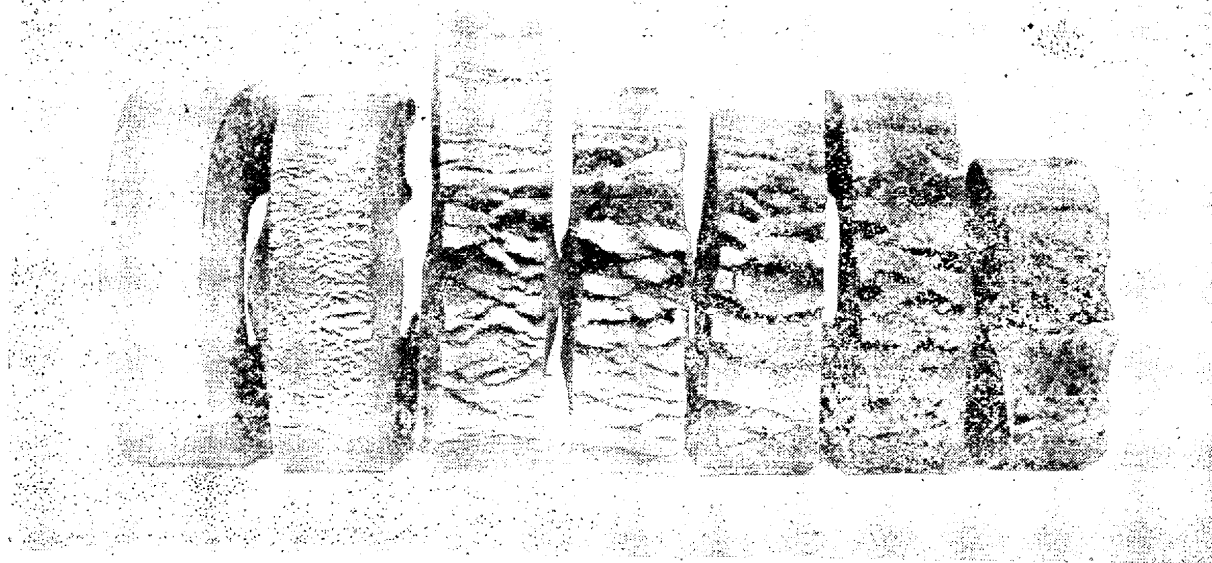
通常不純物として入つて來る程度の Cu 含有量の鋼に於いても, 高温屈曲に際して屢々表面に割疵を發生することがあり, 殊に強酸化性雰囲気中に於いて加熱せられたる時に於いて甚しいと云ふ事は既に知られてゐる。Cu 含有

\*住友金屬工業株式會社鋼管製造所



寫眞第 1 (A) Cu-4 の屈曲後の割疵左より 950°, 1000°, 1050°, 1100°, 1150°, 1200°, 1250°C, 酸素中加熱

49 x 25 = 12125



寫眞第2 (B) Cu-20 の屈曲後の割疵，左より 1000°, 1050°, 1100°, 1150°, 1200°, 1250°, 1300°C 酸素中加熱

第1表 B, 屈曲試験片化学成分

屈曲試験片	C	Mn	Si	P	S	Cu
Cu-1	0.10	0.31	0.15	0.021	0.026	0.12
Cu-2	0.13	0.29	0.13	0.033	0.033	0.22
Cu-4	0.11	0.36	0.11	0.014	0.025	0.38
Cu-5	0.15	0.33	0.18	0.006	0.025	0.56
Cu-8	0.12	0.33	0.17	0.010	0.022	0.87
Cu-12	0.09	0.24	0.08	0.020	0.035	1.25
Cu-20	0.10	0.34	0.22	0.019	0.021	1.42
Cu-40	0.10	0.38	0.15	0.020	0.016	5.31
Cu-1, S-6	0.12	0.36	0.25	0.023	0.061	0.09
Cu-1, S-12	0.05	0.28	0.10	0.023	0.123	0.10

量の稍高い (Cu  $\cong$  0.5 % 以上) 鋼にあつては鋼表面の Fe が含有せられてゐる Cu よりも優先的に酸化せられ、Cu 又は Cu に富む Fe-Cu 固溶體を酸化皮膜と鋼表面との間に沈積して、高温屈曲の際に應力のかゝつた部分に粒界に沿ふて浸透し、割疵を惹起せしめるのであると説明せられてゐる。然し乍ら我々の研究に於いて第1表に掲げた結果の如く、Cu-1, Cu-2, Cu-3, Cu-4 は酸素氣流中加熱屈曲による屈曲脆性は 1200°C 以上に於いて回復することが認められる。これに對して Cu-5 以上の含銅鋼に於いては同一實驗條件の下で、1200°C 以上の酸素氣流中加熱後屈曲に依つて表面割疵は更に顯著となることが認められる。寫眞第1はこの事實を示したものである。而して Cu の熔融點は 1065°C で、又 Cu に富める Fe-Cu 合金の融點は更にそれ以下であつて、前記の Cu の metal が屈曲の際に粒界に沿ふて浸透して脆性を起すと云ふ考からは、この 1200°C 以上に於ける屈曲脆性の回復と云ふことは説明出來ない。即ち 1200°C 以上にあつても、Cu 膜の浸透

は更に烈しくなつて然るべきである。依つて Cu-4 以下の如き低含銅鋼の屈曲脆性は Cu の屈曲脆性とは區別せられねばならない。亦次にこれを所謂 Burning なる現象と區別する爲に、1200~1400°C 迄の加熱温度範圍のものを 10 mm O<sub>2</sub> 中又 H<sub>2</sub> 中加熱後、屈曲をする實驗を行つた。即ち Burning に依る割れは 1350°C 以上に於て起る。第1表に Cu-1~Cu-4, の Cu 含有量の鋼に就いての試験結果を掲げる。又 1400°C に 10mm 加熱せる上記の Cu-1~Cu-4 含銅鋼は、空冷後常温屈曲すれば割疵を發生するが、1150~950°C の温度範圍で加熱せるものは空冷後常温屈曲に於いて、割疵を認められなかつた。依つて以上の如き屈曲試験により、低 Cu 含銅鋼の屈曲脆性は、Cu 膜に依る脆性と區別せられるべきでその實驗條件より、約 950~1150°C の屈曲脆性温度範圍の存在することを知つた。

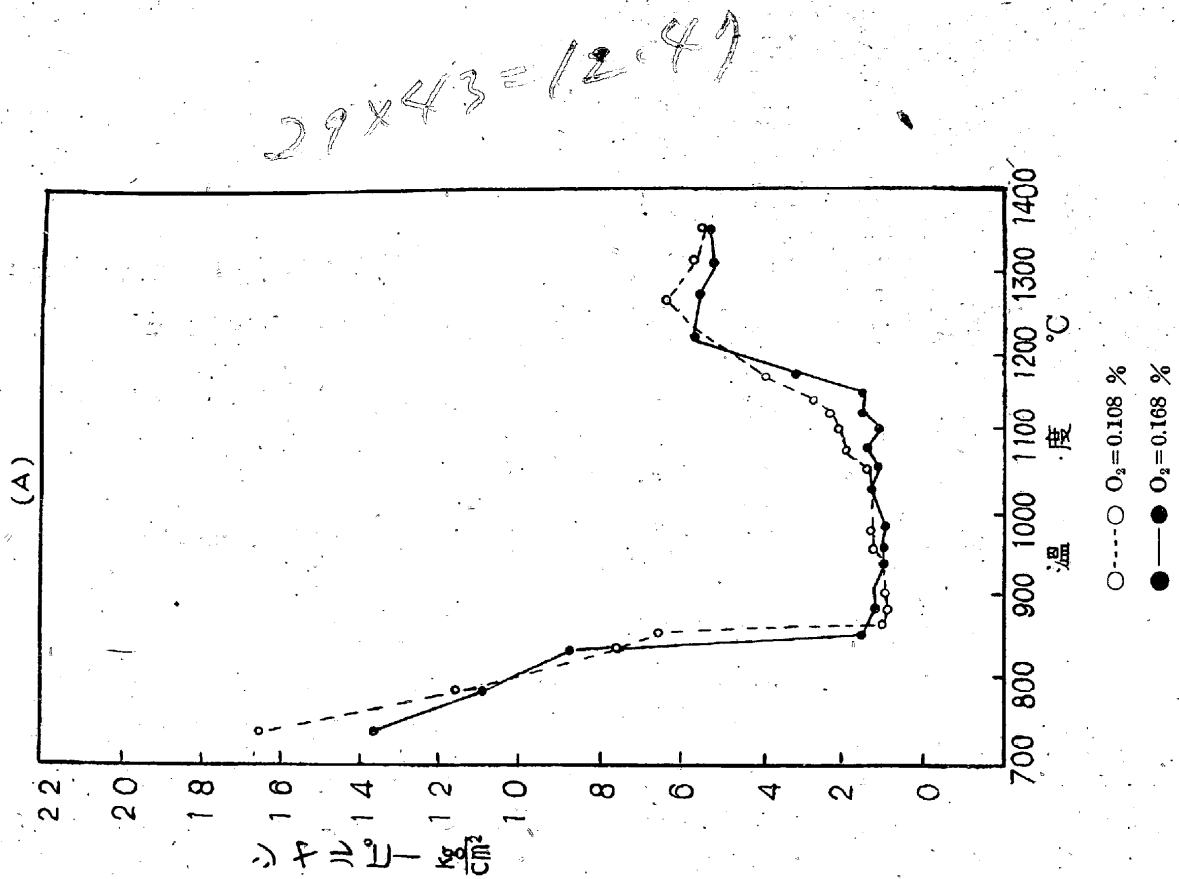
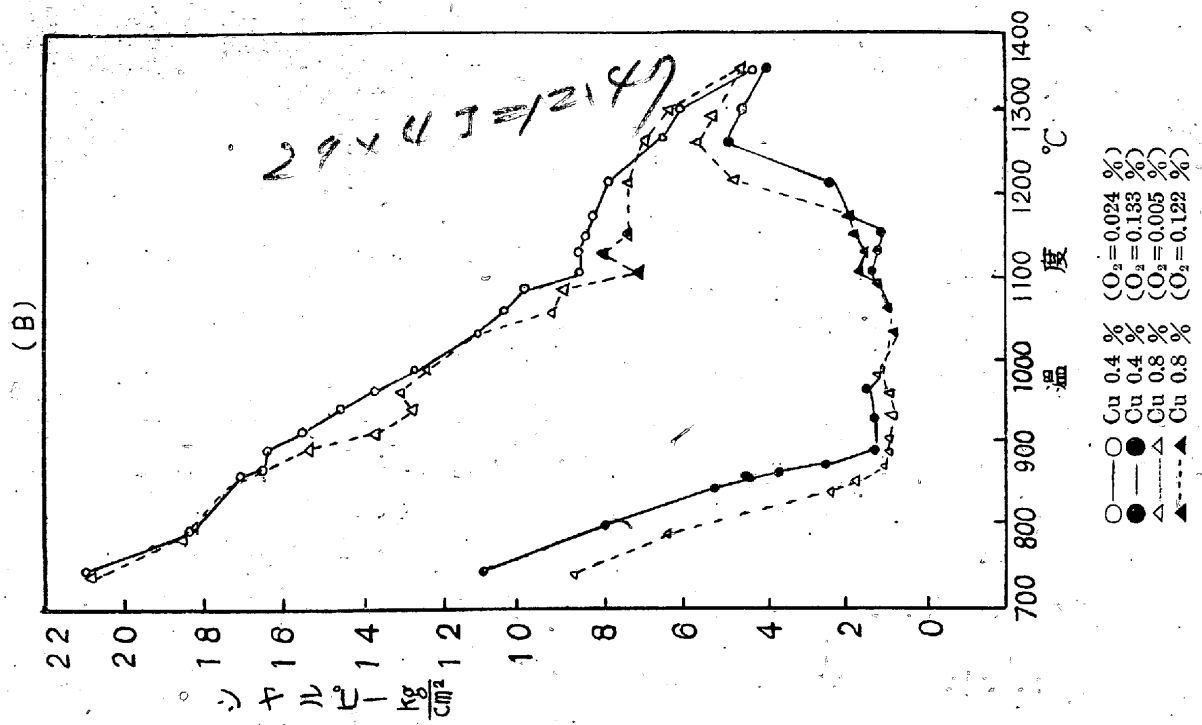
## II O<sub>2</sub> の衝撃脆性

高温屈曲試験片の割疵部を顯微鏡的に検査するに、Cu < 0.5 % の低含銅鋼では Cu metal の滲透、或は粒界に於ける析出を多數の試験片に就き行つて來たが未だ認めることが、出來なかつた。これに對して Cu  $\cong$  0.5 % 以上の含銅鋼に於いては認める事が出来る。我々が Cu の浸透或は析出を認めた最低の Cu の含有量は Cu=0.56 であつた。而して割疵部近邊に於いては脱炭を起し、氧化物性の介在物が多量に認められ、これは高酸素鋼に於いて認められる種類のものである。寫眞第2は裂罅内に認められる Cu metal を示し、寫眞第3は表面層に於ける氧化物介在物を

65x49=3055

第1表 A 屈曲試驗結果

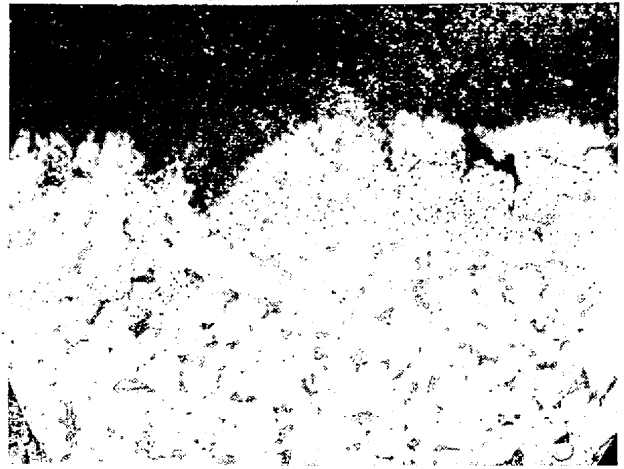
屈曲溫度	900		950		1000		1050		1100		1150		1200		1250		1300		1350		1400		
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Cu-1																							
Cu-2																							
Cu-4																							
Cu-5																							
Cu-8																							
Cu-12																							
Cu-20																							
Cu-40																							
Cu-1,S-6																							
Cu-1,S-12																							



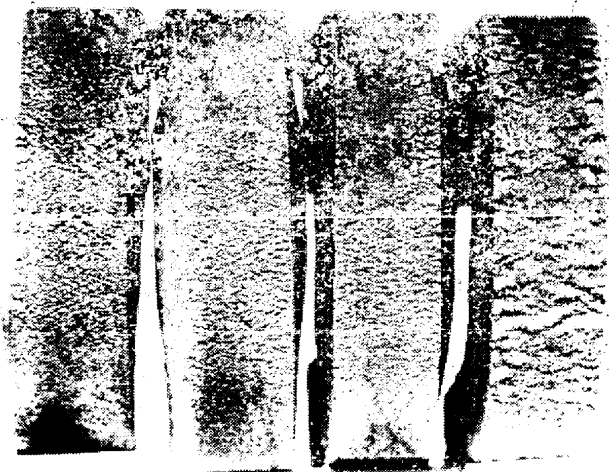
第1圖 (A)高酸素鋼の衝撃脆性と (B)高酸素合銅鋼との衝撃脆性比較



寫眞第2 裂罅内に認められた Cu-metal (Cu=0.56%×890)



寫眞第3 表面層に生ずる酸化物粒 ×160



寫眞第4 酸素気流中 1100°C, 1h 加熱後空冷し更に 1100°C に水素気流中にて 1~3h 加熱屈曲せる時の割疵の減少。  
左より O<sub>2</sub> 中 1100°C, 1h 加熱後  
更に H<sub>2</sub> 中にて 1100°C 1h, 2h, 3h 加熱屈曲せるものゝ状態

示す。前述の如く Cu の浸透に依る脆性とは考へにくい程度の低 Cu 含銅鋼の脆性温度範囲は 950~1150°C であつたが、この脆性温度範囲は次の如き高温衝撃試験に依り、鋼の酸素脆性温度領域と極めて近似してゐる。即ち Cu 0.4% 及 Cu 0.8% の低炭素含銅鋼に於いて [O] 0.10% (水素還元法) 以上を含有する高酸素含有量の試料と通常の酸素含有量の試料とに就いて比較した。[O] 0.10% 以上の高酸素含有量の鋼は Cu 0.4% も Cu 0.8% も O<sub>2</sub> 脆性を

示し、脆性温度領域は何れも 900~1150°C である。(第1圖) 以上の如く顕微鏡的には割疵部近邊に認められる酸化層と、脆性温度領域の存在すると云ふ事實上より、Cu 皮膜の浸透を認めぬ如き低含銅鋼では、酸化性気流中加熱により起る酸素性が高温屈曲時に發生する割疵の1原因と考へられる。

### III. 還元気流中加熱に依る脆性の防止

前述の如き酸化性気流中加熱による低含銅鋼の屈曲酸素脆性は還元性気流中にて加熱すれば高温屈曲時に於いて、その脆性を防止し得る。第1表の各温度の右欄に其の結果を掲げる。Cu>0.5% の高含銅鋼に於いても H<sub>2</sub> 中加熱に依つて脆性が減少することが認められる。これ

は H<sub>2</sub> 中加熱に依つて、Cu metal を沈積する如き酸化皮膜を形成することを防止し、鋼表面に銅皮膜を生ぜしめぬ爲と説明せられてゐる。この銅の浸透に依る脆性と、酸素脆性とを區別する爲次の如き操作を行ひ曲屈試験を行つた。即ち Cu-4, Cu-2, Cu-1 の試料に就いて。

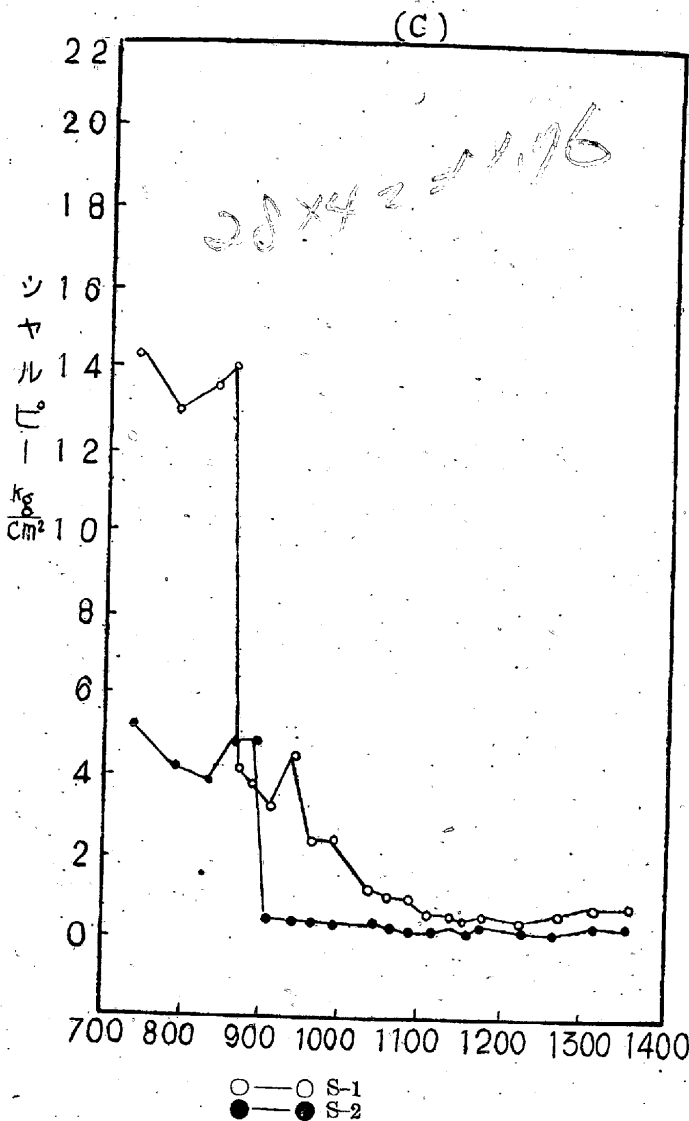
試料→O<sub>2</sub> 中 1100°C, 1h 加熱

- (1) →室冷→H<sub>2</sub> 中 1100°C 3h 加熱
- (2) →直ちに屈曲

この操作に於いて銅の浸透を認めず、酸素脆性に依ると考へられる低含銅鋼に於いても、Submicroscopic に Cu-metal が析出して居たと假定すれば(1)の操作で割疵を生ずるものは、(2)の操作を行つても表面の Cu は依然残存してゐるから、Cu の浸透に依つて(1)と同程度の脆性を示すべきである。この実験の結果は寫眞第4に示す如く(2)の操作を行ふことに依り脆性を回復する。従つて還元性気流中加熱に依る低含銅鋼の脆性防止は高含銅鋼の夫と其の意味を區別せられ酸素脆性の防止又は回復を起すものと考へられる。

#### IV. 屈曲脆性に及ぶ S の影響

S は赤熱脆性を起す元素として知られ、我々の問題とする低 Cu 含銅鋼の高温屈曲脆性にもその原因として  $\text{Cu}_2\text{S}$  説<sup>1)</sup>があるので、考慮せねばならぬ要素である。依て S の影響を調査する爲に S=0.06%, 0.12% の低炭素鋼に就



第2圖 含硫鋼の衝撃脆性

て屈曲試験を行つた。この結果は第1表 Cu-1, S-9 及び Cu-1, S-2 の欄に示す如く、Cu-1 と比較して何等變りにく、寧ろ脆性を減少する傾向を有する。更に S 及 O の含有量多き鋼の高温衝撃試験に依る脆性を見るに、第2圖に見る如く S が多くなれば 1200°C に於ける脆性の回復が存しない。即ち屈曲脆性に S は関係は無く、却つて脆性を減少せしめる傾向を有する。この事實は加熱用ガス中に存在する S が屈曲脆性防止に有効であるといふ報告<sup>1)</sup>と關聯して興味あることと思はれる。(第2圖)

#### V. 工業用鋼の高温屈曲脆性

C 0.1~0.2% の工業用鋼の高温に於ける屈曲脆性は前述の酸素脆性が有力なる一因と考へられるに至つた。この酸素脆性により惹起される疵の多少は其の鋼質に依る。通常(空氣)氣流では脆性温度に於いて屈曲疵を發生しない材料も 1000°C 附近の脆性温度で一度酸素氣流中加熱を受けた場合、これを再び通常流氣流中で脆性温度範囲で屈曲すれば脆性を起し、疵を發生することを認めた。この際の疵の烈しさは非脱炭鋼は鎮靜鋼より大である。又低炭素鋼は高炭素鋼よりも稍脆性は甚しい傾向を有する。是等の工業用鋼は、1100°C で  $\text{H}_2$  氣流中加熱に依り屈曲に際して起る疵を防止し、一度酸化性雰囲気内で酸素脆性化せられたる鋼も、 $\text{H}_2$  氣流中で加熱屈曲すれば脆性を減少せしめることが出来る。又酸素脆性化せられたる鋼を焼鈍程度の温度に於いて通常氣流中で焼鈍を行へば、脆性を回復せしめ得る。更に脱炭防止用の皮膜、筆者等の實驗にては水ガラス、シヤモット煉瓦粉、鐵及アルミニウム粉の混合物の塗布劑に依り鋼表面の屈曲後の地肌を害することなく、 $\text{H}_2$  氣流中加熱と殆ど同程度の屈曲性防止の効果を認めた。これは塗布劑の性質に依り鋼表面に於ける酸素分壓を低下せしめ酸素脆性を防止したるためと考へられる。

#### VI. 實驗方法

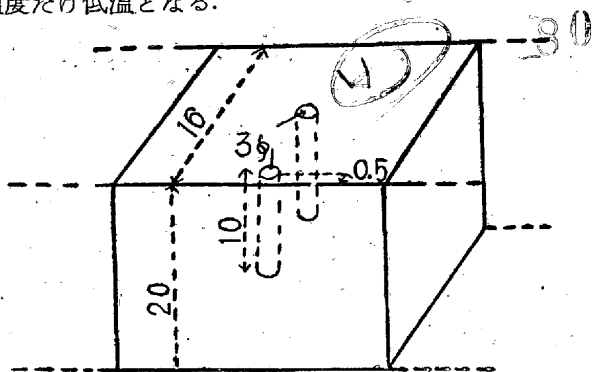
A) 屈曲試験 試験片は 50kg 高周波電氣爐にて熔解調製し、高温鍛造後 15×15×150mm の屈曲試験を削製せるものである。工業用鋼は Billet を鍛造し、15×15×200mm の屈曲試験片を、素管より取りたるものは 12×20×200mm の試験片に削製する。屈曲試験は Olsen 式屈曲試験機にて屈曲半径 8mm で 180° 屈曲し酸洗後割疵を見る。試験片の屈曲時に於ける温度降下を調査する爲に 16×20mm の断面を有する鋼片を用ひ、Olsen 式屈曲試験と同一條件

空中放冷し屈曲始め及屈曲終り迄の温度降下を觀察した。

(第3圖及第2表)

従つて屈曲試験開始迄の温度降下は試験片表面にて15~50°C 低温なるわけである。加熱は管状電気爐を用ひ、酸素及水素氣流は300~500 氣泡/mnを通じた。

**B) 衝撃試験** A) 同様高周波電気爐製の試験片にて高酸素鋼はミル、スケールを投入せるもので20kg 鋼塊を低温鑄造し偏析を少からしめ、最初900°C で豫備鍛造を行ふ。試験片は10mm φ, 60mm 長さ、切込部深さ2mm, 徑2mm のシャルピー試験片にて其の化學成分を第3表に掲げる。衝撃試験に於ける温度降下も屈曲試験に於ける温度と殆ど同程度である。第1表及第1圖第2圖の温度は上述の意味に於ける補正は行つてゐないので、夫々第2表に示す如き温度だけ低温となる。



第3圖 屈曲試験片温度降下測定用鋼片

第2表

試験片初期 加熱温度	温度測定 時間	中心部温 度降下	外表面部 温度降下
900°C	4.5s	15°C	15°C
	37.5	120	140
1000	4.5	15	25
	37.5	145	180
1100	4.5	15	40
	37.5	180	230
1200	4.5	15	47
	37.5	198	246

第3表

	C	Si	Mn	P	S	Cu	[O]
Cu-4	0.12	0.11	0.31	0.021	0.026	0.42	0.0244
Cu-40	0.02	0.00	0.04	0.015	0.021	0.38	0.1325
Cu-8	0.09	0.17	0.33	0.010	0.022	0.87	0.0050
Cu-80	0.03	0.00	0.06	0.016	0.030	0.84	0.1223
O-1	0.02	0.00	0.09	0.010	0.019	0.08	—
O-2	0.03	0.00	0.03	0.011	0.016	0.11	0.1079
S-1	0.02	0.00	0.05	0.013	0.196	0.10	—
S-2	0.05	0.00	0.33	0.014	0.225	0.10	—

VII. 結 論

工業用の低炭素鋼の高温屈曲脆性として酸素脆性が有力なる1因であることを知つた。これを防止するには水素氣流中加熱、適當なる塗布劑により酸素脆性を防止するか、加熱用ガス中に少量のSを添加する等鋼の酸化を避けることに依り防止し得るものと考へる。

本實驗遂行中死去せる實驗擔當者故高寺健吉氏に追悼の意を表し、本研究に終始關心を持たれ、實驗遂行を促進せられたる當所研究部長絹川博士に感謝の意を表す。

参 考 文 獻

- 1) J. Gregg; The Alloys of Iron and Copper. Monogram Series.
- 2) F. Nehl; Stahl und Eisen ('33) 773
- 3) C. H. Lorig; A. I. M. E. 105 ('33) 165
- 4) F. Nehl; Stahl u. Eisen 58 ('38) 779