

(6) 鍛鋼材に現われる龜の子状龜裂に就て (I)

—基礎的研究—

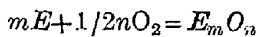
長崎製鋼 K.K. 長崎製鋼所 理 河 合 正 吉

I. 緒 言

鋼中の Cu が鋼材の高温加工の際表面に悪影響を及ぼす事は早くより知られている事實である。これは鋼材の表面が加熱に依り酸化してスケールを生ずる際選擇酸化が行われ、Fe よりも酸化され難い Cu がスケール中を擴散し難い爲にスケール直下に濃化して鍛造温度で熔融状態を保ち、鋼の表面の破斷抗力を著しく低下させる爲と考えられているが、若しこの機構が眞ならば、有害な合金元素は必しも Cu のみではない筈である。即ち Fe より酸化され難く、熔融點が低く、而もスケール中を擴散し難い元素若しくは化合物は何れも鋼材表面に悪影響を及ぼす可能性を有する事になる。以下斯様な條件を満足する様な元素を求め、又各元素の濃化状態を分析及顯微鏡に依つて課査する事とする。

II. 酸 化 性

今元素 E の酸化反應



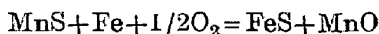
に於て自由エネルギーの變化を ΔF_E とし、

$$\Delta f_E = 2/n\Delta F_E$$

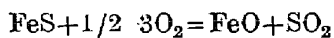
と置けば

$$\Delta f_E = RT \ln p_{O_2}$$

となるから Δf_E に依つて元素 E と酸素との化學的親和力即ち酸化性を表わす事が出来る。W. Lange の輯録した數値に依り普通に鋼中に存在する元素に就て 1000~1200°C の温度範圍に於ける Δf を求めれば第 1 圖の通りである。豫想通り Cr, Mn, Si 等は Fe よりも化學的親和力が大であり、Cu, As, Ni, S, Sn 等は小である。P, Mo に對する計算は省略したが、前者は第 1 群に屬し、後者は第 2 群に屬する。尙 S は鋼中では MnS の形で存在するが



なる反應に依り FeS になり、又



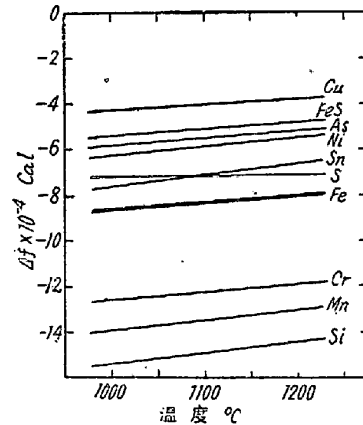
なる反應に於ける自由エネルギーの變化 ΔH_{FeS} より Δf_{FeS} を求めると第 1 圖の通りであつて略 Cu に匹敵し、FeS の酸化は進行しない事が推論される。

従て Fe に比し非酸化性で熔融點の低い元素として

Cu, Sn, 及化合物として FeS, Fe₂As 等が存在するが、これ等が表面缺陷を形成する主なものと考えられる。

III. 鋼表面に於ける各元素の濃化情況

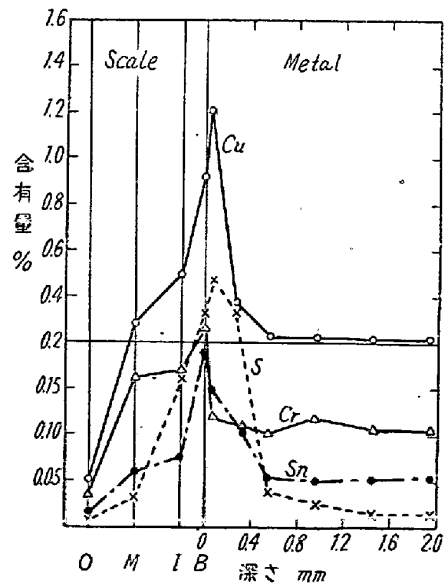
試料を鍛造用加熱爐中で 48hr 加熱した際生じたスケール及鋼の表面から試料を採取して化學分析を行つた。



第 1 圖

スケールは外層 (O), 中層 (M), 内層 (I) 及鋼の表面に附着した薄層 (B) に分けて分析を行つた。金屬部は表面より順次 0.1, 0.3, 0.3, 0.5, 0.5, 0.5mm 宛切削して分析試料を採取した。

一般的にスケール外層に於ける各元素の含有量は低く、内層に行くに従つて高くなり B 層では極めて高くなり、非酸化性元素は金屬部の内部迄濃化しているが、酸化性元素は B 層で最高となり、金屬部では殆んど濃化は認められない。外層に於て各元素の含有量が低い事は擴散し難い事を示すものであり、金屬部での濃化の有無は



第 2 圖

選擇酸化の事實を示すものと考えられる。各元素の分布の例として、Cu, S, Sn, Cr の分布を第 2 圖に示す。この中で興味ある事實は、スケールと鋼との境界に於ける S の濃化が著しく、又スケール中の S の平均含有量が加熱前の鋼中の平均含有量よりも遙かに高い事である。これは燃料中の S が吸収された爲と考えられる。他の元素に關しては兩者の間には殆んど差異はないが、非酸化性元素に於ては前者が稍々低く、酸化性元素に於ては前者が稍々高い傾向が認められる。又 S 及 Sn は他の元素に比し、金屬部での濃化層の厚さが稍々大である事は注目すべき事實である。

IV. 境界層の顯微鏡的觀察

先づ試料を鍛造用加熱爐中で 36hr 加熱し、鋼とスケールとの境界を鋼の表面と直角な断面に於て觀察した結果に就て述べる。

第 3 圖はその顯微鏡寫眞の 1 例であるが境界に薄膜状



第 3 圖 (3/4 縮寫)

乃至は粒状に腐蝕され難い金屬部分の存在する事が判る。簡單の爲にこの部分を NE 部と呼ぶ事とする。NE 部はこれと接するフェライト部に比し普通の腐蝕に使用される酸及其他の腐蝕劑に對して極めて安定であるが、濃硝酸にて腐蝕すればフェライト部は不動態化するが、NE 部は速かに溶解する事より、この部分が分析より知られる境界に於ける各非酸化性元素の濃化の主體をなしている事が推論される。

次に合金量と NE 部との量的關係を觀察する爲に、Cu 0.20~0.30% の範圍で Sn を 0.04% より 0.24% 迄變化し、鋼の表面に於ける NE 部の量を半定量的に觀察した處、NE 部の量は Sn 量と共に増減する事が判つた。

V. 高温屈曲試験

上述の Sn 量を變化した試料で $1 \times 1/2 \times 5''$ の試験片を作り、これを實驗爐中で 1200°C に 1.5hr, 120cc/hr

程度の酸素を通じながら加熱し、次いで 950°C に加熱された他の爐中に移し、15min 保持した後その温度で内側徑 $1/2''$ の屈曲を行つた。屈曲試験片に發生した龜裂の程度も Sn 含有量と平行して變化する事が判つた。又龜裂の發生した附近を觀察すると、龜裂の周邊の一部及龜裂が開口し始めた浅い部分に顯著な NE 部の存在する事が分る。

VI. 結 論

以上に依り鋼材は加熱に依りスケールを生ずるが、この際選擇酸化に依り非酸化性元素乃至化合物は、スケールと鋼との境界に濃化し、境界に薄膜状及粒状の合金層を形成する事を再確認した。而してこの合金層は或程度鋼の結晶粒界にも侵入し、特に合金層が鍛造温度で熔融状態をなす場合には、鋼の表面の破斷抗力を低下させ、この部分に張力が働けば龜裂を生じ、合金層は龜裂中に侵入して更に龜裂を擴大し、合金層が消費されて了るか、或は鍛造温度が低下して合金層の効果が消失する迄は、龜裂の發達が進行するものと考えられる。この様な見地から有害な元素を求めると、Cu の他に Sn, As, S 等が考えられるが、高温屈曲試験等に依り Sn の効果を實證した。

(7) 鍛鋼材に現れる龜の子状龜裂に就て (II)

—錫及び其の他の因子の影響—

長崎製鋼 K.K. 長崎製鋼所 理 河 合 正 吉

I. 緒 言

第 1 報に於て龜裂の發生が Cu は勿論、他の非酸化性元素とも密接な關連を有する事を推論し、これ等元素の濃化に依つて生じた境界部の合金層が龜裂の發生に對して重大な役割を演ずる事を確認した。特に鋼中に不純物として存在する錫が合金層の生成を極めて容易ならしめる事を知り、錫の龜の子状龜裂の發生に及ぼす影響を實績及實驗に依つて検討する事を第 2 報の目的とし、別に他の元素の影響及び加熱屈曲條件の影響等に就ても言及する。

II. 高温屈曲試験

第 1 報で略述した高温屈曲試験に依り龜裂發生に及ぼす加熱屈曲條件及び成分の影響を検討した。先づ第 1 報で述べた寸法の試料を Cu=0.26%, Sn=0.040% の鋼材で製作し、加熱條件及び屈曲温度を變えて屈曲試験を行