

熔融銅-亜鉛-錫合金および熔融硫化物と接触する鋼材の脆化*

(熔融相と接触する鋼材の脆化—II)

中 島 守 夫**

Embrittlement of Steel in Contact with Molten Copper-Zinc-Tin Alloys and Molten Sulphide.

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

Morio NAKAJIMA.

Synopsis:

Mild steels in contact with molten copper-tin alloys embrittled severely in the range of 0~80% Sn, but did not embrittle in the range of 90~100% Sn. As the tin percentage in the alloys was increased and the melting point of the alloys was lowered, the embrittling temperature range was extended down to lower temperature.

Mild steel was not embrittled by pure tin, but embrittled by pure zinc and more easily by tin-zinc alloy. Mild steel in contact with the alloys containing 50% zinc and 50% tin respectively was embrittled at a temperature higher than 500°C. The cracks ran along to ferrite-grain boundaries at below A_1 point. Mild steel was embrittled severely by molten copper-zinc alloy that is a brazing solder, but was not embrittled by a tin-lead solder. Some steels in contact with molten iron sulphide were embrittled.

I. 結 言

ある種の熔融相が鋼材に接触しているとき、これを加工すればいちじるしい脆化が認められる場合のあることは第1報¹⁾に述べたとおりである。しかしすべての熔融金属がかかる脆化を起させるのではない。これについては SCHOTTKY²⁾の報告がある。筆者の実験では鉛、錫、カドミウム、アルミニウム、蒼鉛などによつては脆化が認め難く、銅、亜鉛、アンチモンなどはいちじるしい脆化を起させた。

ここに述べる報告は、比較的工場現場に関係のある熔融銅、錫、亜鉛またはその合金および熔融硫化物と接触する鋼材の脆化現象について調べた結果である。

II. 供試材と実験方法

試験に供した鋼材は、その一つは塩基性平炉で熔製したリムド鋼の熱間圧延のスラブのリム部より切出し焼準したもので、その化学成分は、0.04% C, 0.01% Si, 0.35% Mn, 0.008% P, 0.013% S, 0.13% Cu, 0.03% Cr, 0.015% Sn である。第2の鋼材試料は、硫化物による脆化試験に供した鋼材で、これは塩基性弧光式電気炉で熔製した低クロム、モリブデン鋼の熱間圧延丸鋼より切出し焼準したもので、その化学成分は、0.12% C, 0.42% Si, 0.43% Mn, 0.012% P, 0.003% S,

0.13% Cu, 2.28% Cr, 0.13% Ni, 0.91% Mo, 0.035% Sn である。

実験は高温屈曲試験、高温引張試験および dihedral angle の測定を試みた。すなわち、鋼材をあらかじめアルゴンガス中で加熱したものを、熔融合金または硫化物浴中にごく短時間浸漬したるのち、ただちに屈曲または引張試験を行なつた。屈曲試験片は 10mm ϕ × 150mm 長であり、これをパイプ端にはめ込んで手で敏速に 180° 屈曲を行なつた。屈曲半径は約 15mm である。引張試験片は径 4mm ϕ × 25mm 長であり、歪計と電磁オッシロを使用して、荷重—時間曲線を描かせ抗張力を求め、伸び率は試験片の肩から肩までの長さ変化より求めた。(試験片寸法、および試験装置は第1報¹⁾と同じ)。

dihedral angle は、鋼材のヤスリ粉と、各種合金のヤスリ粉または硫化物粉を混合し、冷間圧縮後 1100°C × 1時間加熱平衡状態に達せしめたるのち、これを水中冷却したものを切断研磨して、そのマイクロ組織をフィルムに撮影し、さらに拡大投影して角度の測定を行なつた。(1試料につき200箇所測定)

III. 実験結果

* 昭和 35 年 4 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

1. 熔融銅-錫合金と接触する鋼材の脆化

本実験はリム鋼リム部より採取した試験片を使用して、高温屈曲試験、高温引張試験と dihedral angle の測定を試みた。

A. 高温屈曲試験結果

屈曲試験片をアルゴンガス中で、各種温度に15分間予備加熱したのち、これを同一温度の熔融銅-錫合金浴中に5秒間浸漬し、これを浴中より取り出して敏速に屈曲した。この結果は Table 1 のとおりである。これによると、熔融合金中の錫が0~70%の範囲は、屈曲試験片が2つに折断するほどのいちじるしい脆性を示し、錫80%では亀裂が発生したりしなかつたりし、錫90~100%では亀裂の発生しないことが判つた。また錫%の増加するに従い、合金の融点が低下して、脆化を起す温度範囲が低温まで拡がり、錫80%では α 鉄領域の600°Cにおいても脆化が認められることが判つた。また鋼材の脆化が認められるのは、合金の熔融温度範囲内であるが、試験温度が合金の凝固温度付近の場合は、銅、錫%の如何にかかわらず脆化は起り難くなる。これは熔融合金が粘性を増加するために、亀裂の進行と同時に亀裂内部に侵入して行くことが困難になるためと考えられる。そして熔融合金中に浸漬した鋼材も、屈曲温度を下げても付着金属が凝固してしまつてから屈曲したのでは、脆化は全然認められない。

B. 高温引張試験結果

引張試験は1100°Cで行なつた。すなわち試験片をアルゴンガス中で1100°C×15分間予備加熱したのち、これを1150°Cの銅-錫合金浴中に5秒間浸漬し、これを取り出してただちに引張試験装置で引張つた。試験片を浴中より取り出して引張るまでの温度降下は実測約50°Cあり、引張試験温度は1100°Cと考えられる。なお

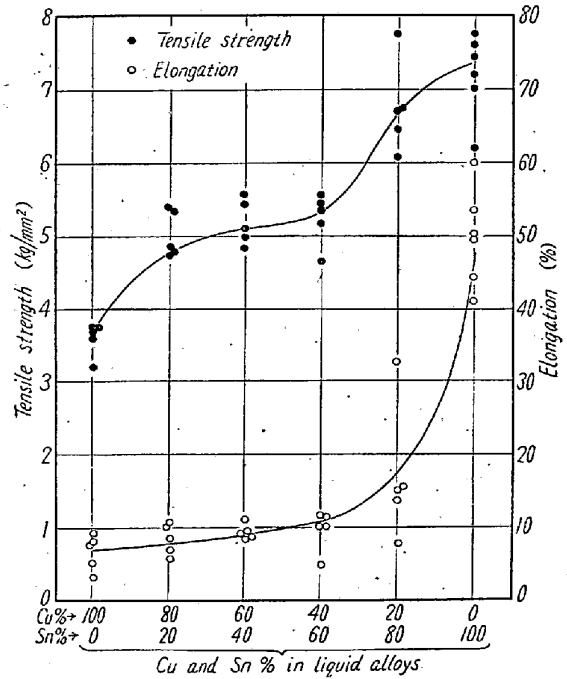


Fig. 1. Results of hot tensile test of the mild steel in contact with various copper-tin liquid at 1100°C.

引張速度は大体20~40mm/sである。この引張試験結果を図示したのが Fig. 1 である。すなわち銅100%浸漬鋼材は抗張力、伸びが最低でそれぞれ3.6 kg/mm²、6.7%でいちじるしい脆化を示した。さらに錫が20~60%加わると、抗張力、伸びが若干増加するが、伸び値は依然として10%以下でいちじるしい脆化を示している。錫80%以上になると、急激に抗張力、伸びともに増加し、脆化は示し難くなる。錫100%では抗張力、伸びがそれぞれ約7 kg/mm²、約50%となつて脆化は認め難い。

Fig. 2 には引張試験後の試験片形状を示す。これによ

Table 1. Bending results of mild steel preheated in argon gas at 300~1300°C and then dipped in various copper-tin alloys at the same temperature for 5 seconds.

Sn%*	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Temp.°C											
300	○										
400	○	○									
500	○	○									
600	○	○	○×	○							
700	○	○	○××	×	△	○○					
800	○	○	○×	×	△	△	×	×			
900	○	○	○□△×	×	×	×	×	×			
1000	○	○	○□×	×	×	×	×	×	□		
1100	○	○	○	×	×	×	×	×	×	△	□
1200	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×
1300	○	○	○	○×	×	×	×	×	×	×	×

* Tin% in molten Cu-Sn alloys.

○ No cracking, □ Cracking, △ Severe cracking, × Broken.

ると大体錫 80% 以下では伸びが小さく、ほとんど絞りが無いが、錫 100% では伸び、絞りがいちじるしく大きく脆化は認め難い。

前述の屈曲試験とこの引張試験とを比較すると、いずれも錫 0% より 80% 付近まではいちじろしい脆化を示し、錫がそれ以上では急激に脆化を示し難くなる傾向が一致している。

Cu %	Sn %	Results of hot tensile test
80	20	
60	40	
40	60	
20	80	
0	100	

Fig. 2. Results of hot tensile test with mild steel of Fig. 1.

C. Dihedral angle の測定結果

1100°C 平衡状態における軟鋼と各種銅—錫熔融合金との間の dihedral angle の測定を試みた。その結果は錫 40% 以上を含む錫含有量の多い合金では、その熔融合金と γ 鉄との間に異相 (Sn rich な α 相) が発生するために、 γ 鉄と熔融合金間の dihedral angle の測定は不可能であった。しかし錫の比較的少ない錫 20%、銅 80% では、ミクロ組織ではかかる α 相の存在は認められなかつた。それで錫 20% の場合は、 γ 鉄と熔融合金間の dihedral angle を示しているものと仮定して見るとその角度は 40° であつた。第 1 報に述べたごとく銅 100% の場合は 20° であるから、熔融合金中に錫が含まれれば、dihedral angle は大きくなるものと見做される。したがつて熔融合金中に錫が増加すれば、これと接触する鋼材は漸次脆化を示し難くなるものと推測され、高温屈曲試験、高温引張試験における脆化の傾向と一致する。

2. 熔融亜鉛—錫合金と接触する鋼材の脆化

本実験はリム鋼リム部より採取した試験片を使用して高温屈曲試験を行なつた。

A. 亜鉛、錫配合比の影響

屈曲試験片をアルゴンガス中で 500°C × 15 分間予備加熱したのち、同一温度の各種%亜鉛—錫熔融合金中に 5 秒間浸漬してただちに屈曲した結果は Fig. 3 のとおりである。これによれば、500°C において純亜鉛、純錫ともに脆化を起させないが、亜鉛中に錫が 1~2% 以上含まれると亀裂を発生し始め、また錫中に亜鉛が 10% 以上含有すると脆化が現われ始めることが判つた。

B. 温度の影響

熔融合金の代表成分として、純亜鉛浴および亜鉛、錫各 50% ずつの浴を使用して温度の影響を調べた。

まづ最初に純亜鉛浴の場合について述べる。すなわち、屈曲試験片を 450~1300°C × 15 分間アルゴンガス中で予備加熱したのちこれを取り出して同一温度の亜鉛浴中に浸漬したのちに屈曲試験した。ただし高温になると亜鉛は燃えたり酸化するので、800°C ~ 1300°C 間の試験では、亜鉛浴の温度を 700°C に抑え、その替り試験片の亜鉛浴中浸漬時間を 1~20 秒間に変化させた。すなわちこの内のごく短時間浸漬したものは試験片の温度降下は少く、大体予熱温度に近い温度で屈曲試験したことに

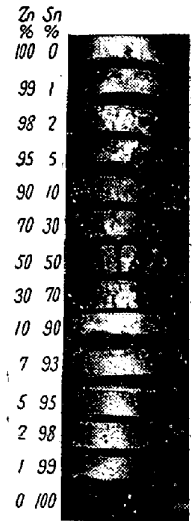


Fig. 3. Results on bending test with a mild steel preheated in argon gas at 500°C and then dipped in various zinc-tin alloys at 500°C for 5 seconds.

なる。また比較的長時間浸漬したものは温度降下が大であるから、屈曲試験温度は亜鉛浴温度の 700°C に近づくことになる。この結果は Table 2 に示すとおりである。すなわち 900°C 以下では脆化は認められなかつた。1000°C 以上に予熱した鋼材を 700°C の亜鉛浴中に浸漬すると、浸漬時間の短い 1~2 秒の場合、すなわち屈曲温度が高く予熱温度に近い場合は、試料が 2 つに折断するほどいちじろしい脆化を示した。しかし 1000°C 以上の鋼材も浸漬時間が長くて 10~20 秒となつて屈曲温度が 700°C に近づけば脆化を起さなくなることが判つた。(註: 本実験は予熱鋼材を亜鉛浴中に短時間浸漬直

Table 2. Bending results of mild steel preheated in argon gas and then dipped in a zinc bath.

Preheating of steel in argon gas	Temperature of zinc bath (°C)	Dipping time in zinc bath. (s)			
		1	5	10	20
450°C × 15mn	450	○	○	○	○
600 //	600	○	○	○	○
700 //	700	○	○	○	○
800 //	//	○	○	○	○
900 //	//	○	○	○	○
1000 //	//	△	△	○	○
1100 //	//	×	×	○	○
1200 //	//	×	×	○	○
1300 //	//	×	×	×	○

○ No cracking, △ Cracking, × Broken.

後屈曲試験した結果であつて、亜鉛鍍金鋼材を高温加工する場合とは若干条件が相違する。亜鉛鍍金鋼材では鋼材表面に合金層が発生する。亜鉛鍍金鋼材の実験結果を参考に記すとつぎのとおりである。すなわち亜鉛浴中に3分間浸漬鍍金した鋼材をアルゴン気流中で400~1300°C×15分間加熱したのちただちに屈曲試験して見ると、700~800°C加熱で小さな亀裂を発生し、900~1300°Cでは亜鉛が気化してアルゴン気流中に排出されて、鋼材表面に亜鉛は存在しなくなり、亀裂は全然発生しなかつた。)

つぎに亜鉛-錫 50% 浴の場合について述べる。

屈曲試験片をアルゴン気流中で400~1300°C×15分間予備加熱したものを、同一温度の亜鉛-錫各50%浴中に5秒間浸漬したのち屈曲試験した。(ただし高温では亜鉛が燃えるので、合金浴温度は最高700°Cに抑えた。)この結果は Fig. 4 の


Preheating of steel in argon gas	Temperature of zinc-tin bath	Dipping time in zinc-tin bath	Results of bending test
400×15 min	400°C	5 s	
500 "	500°C	"	
600 "	600°C	"	
700 "	700°C	"	
800 "	"	"	
900 "	"	"	
1000 "	"	"	
1100 "	"	"	
1200 "	"	"	
1300 "	"	"	

Fig. 4. Results of bending test with a mild steel preheated in argon gas and then dipped in zinc-tin (1:1) bath.

とおりであつて、500°C以上はいずれもいちじるしい脆化を起した。これらの亀裂部のマイクロ組織を調べてみると、オーステナイト温度領域で発生した亀裂は、オーステナイト結晶粒界に沿つて進行したと推定される亀裂の進行状況を示している。また A₁ 以下の低温試験で発生した亀裂はフェライト結晶粒界に沿つて進行しているのが判つた。そして、いずれも亀裂の尖端まで熔融合金が侵入していた。

Fig. 5 は 600°C における試験結果であるが、亀裂は明らかにフェライト結晶粒界に沿つて進行している。

3. 熔融銅-亜鉛合金と接触する鋼材の脆化

銅-亜鉛合金の代表として、比率 6:4 の真鍮と接触する鋼材の脆化を 920~1200°C 間の屈曲試験で調べた結果はいずれも2つに折断するほどのいちじるしい脆化を示した。いわゆるハンダ脆性は、かかる銅合金と接触する鋼材の脆化であると考えられる。(1:1 の錫-鉛ハンダと接触する鋼材の脆化を 300~1300°C 間で試験したが、鋼材の脆化は認められなかつた。)

4. 熔融硫化物と接触する鋼材の脆化

非金属である熔融硫化物と接触している鋼材が、脆化を示す場合がある。ここにその実例について簡単に述べる。すなわちⅡ節に記した低合金鋼を、1100°C に予備加熱したのち同一温度の熔融硫化鉄に5秒間浸漬直後屈曲試験した結果、屈曲試験片表面にいちじるしい亀裂を発生した (Fig. 6 A)。しかし硫化鉄浴の替りに硫化鉄 60% と酸化鉄 40% の混合物の熔融浴に5秒間浸漬して、屈曲試験して見たが、表面に亀裂はほとんど発生しなかつた (Fig. 6 B)。すなわちこの鋼材は、熔融硫化鉄と接触状態で

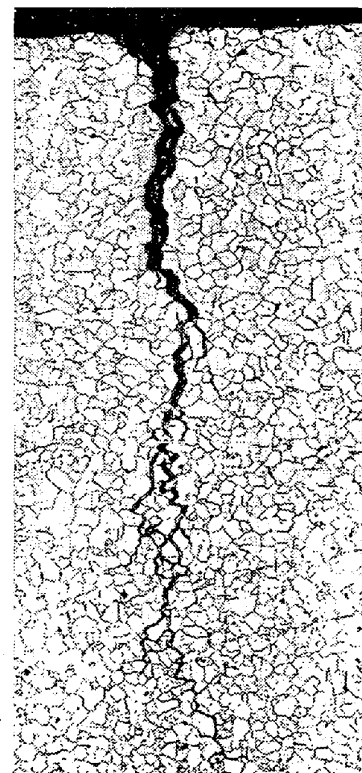


Fig. 5. Microstructure of the bent mild steel preheated in argon gas and then dipped in a zinc-tin (1:1) bath at 600°C for 5 seconds.

(A)

(B)

(C)



- (A) Preheated in argon gas, dipped in an iron sulphide bath for 5 s, and then bent;
- (B) Preheated in argon gas, dipped in an iron sulphide-iron oxide bath, and then bent;
- (C) Preheated in argon gas, sprinkled with sulphur powder and then bent.

Fig. 6. Results of bending test with a low Cr-Mo steel in contact with liquid sulphide at 1100°C:

脆化を起すが、しかし硫化鉄に酸化鉄が含まれると脆化を起し難くなることが判つた。

つぎにこの鋼材のヤスリ粉と、硫化鉄粉、または(硫化鉄+酸化鉄)粉との 1100°C 平衡状態における dihedral angle 測定結果は、Fig. 7 のごとく硫化鉄の場合約 50° であり、硫化鉄+酸化鉄の場合約 60° であつ

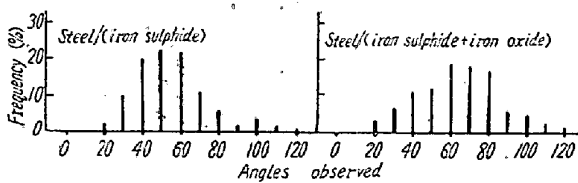


Fig. 7. Distribution of observed dihedral angles of (Cr-Mo steel)/(iron sulphide) or (iron sulphide 60%+iron oxide 40%).
Annealed at 1100°C for 60mn. and quenched.

た.したがって硫化鉄に酸化鉄が混合されると dihedral angle は増大して, 脆性を示し難くなることが推定でき上記屈曲試験結果の傾向と一致する. Fig. 8はdihedral angle を測定した試料のミクロ組織の一例を示す. なお dihedral angle の測定はほかの鋼種はついても行なつたが, 硫化鉄よりも硫化鉄+酸化鉄の場合の方が角度の大きいことを確認した.

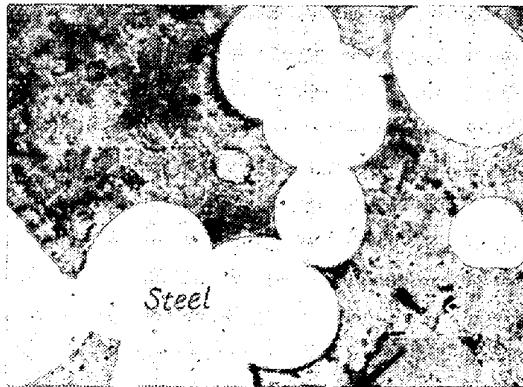


Fig. 8. (Iron sulphide)-(iron oxide liquid) in Cr-Mo steel. Annealed at 1100°C for 60 mn and quenched. $\times 50$ (4/5)

つぎにこの鋼材をアルゴン気流中で 1100°C に 15 分間予備加熱したのち, 鋼材表面に硫黄粉末をふりかけて 1100°C の炉内に 10 秒間放置したのち, ただちに屈曲試験した所, Fig. 6 C に示すごとくいちじるしい亀裂を発生した. 硫黄の融点 119°C 沸騰点は 444.5°C であるから, この硫黄による鋼材の脆化は, 熔融硫黄によるものか, 硫黄ガスによるものかあるいはまた反応生成物である熔融硫化鉄によるものか, いずれによるものかは俄かに断定できない.

なお上記と同様の試験を 15 種類の炭素鋼または低合金鋼について行なつて見たが, 3 鋼種には明瞭な脆化が起り, そのほかの鋼種には脆化は認められなかつた. すなわち一般の鋼はかかる硫化鉄または硫黄による脆化は起り難いのであるが, 若干の鋼種は脆化を起すことが判つた. しかしいかなる種類の鋼材が脆化を起しやすいの

であるかということは判然としない. なお工業用加熱炉の雰囲気中に亜硫酸ガスが含まれている場合は, 鋼材表面に硫化鉄と酸化鉄が発生し, 加熱中にこの低融点の共晶がオーステナイトの粒界に侵食することがある. このさいこの熔融硫化物中に酸化鉄が多くなれば, かかる鋼材を熱間加工しても, 亀裂はその侵食深さだけにとどまり, この種の脆化機構によるそれ以上の深い亀裂の進行は起り難いと推定される.

IV. 結 言

熔融銅, 錫, 亜鉛およびそれらの合金と接触する鋼材の脆化, ならびに熔融硫化物と接触する鋼材の脆化を調査した結果はつぎのとおりである.

すなわち熔融銅-錫合金と接触する鋼材は, 錫が 0~80% 間はいちじるしい脆化を起すが, 錫が 80% 以上になると急激に脆化を示さなくなり, 錫 100% では脆化は認められない. また錫%の増加により融点が低下するにしたがつて, 脆化を起す温度範囲は低温まで拡がり, 錫 80% では 600°C でも脆化が認められる. また鋼材表面に付着している熔融合金が凝固してから加工したのでは全然脆化を示さない. また γ 鉄と熔融銅-錫合金間の dihedral angle の測定を試みたが熔融銅-錫合金と γ 鉄の間には一般に α 鉄が異相として発生するためこの角度の測定はできない. しかし合金中の錫%が低い場合はミクロ的にはかかる α 鉄の存在が認め難かつたので一応 γ 鉄と合金間の dihedral angle を示しているものとみなすと, 銅 100% の場合よりも, 若干錫の含まれている場合の方が dihedral angle は大きくなると判断され, 上述の脆化傾向と一致する.

つぎに熔融亜鉛-錫合金と接触する鋼材は, 500°C においては亜鉛が 10~98% 位の範囲で脆化を起した. また純亜鉛は高温において鋼材を脆化させる. また比較的脆化を起させやすい亜鉛-錫各 50% 熔融合金は $500\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲で鋼材を脆化させる. その A_1 点以下で発生する亀裂はフェライト粒界に沿つて進行している.

つぎに熔融銅-亜鉛合金すなわち真鍮によつても鋼材はいちじるしい脆化を起し, いわゆるハンダ脆性を示すが, しかし錫-鉛ハンダでは脆化は認められない. またある種の鋼材は熔融硫化物と接触していると脆化を起す. しかし硫化鉄に酸化鉄が混合されると脆化は起し難くなる. また後者の方が dihedral angle は大である.

最後に本研究に御教示を賜りました大阪大学工学部教授美馬源次郎博士に謹んで深謝申し上げます.

(昭和 35 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) 中島: 鉄と鋼, 46 (1960), 967~972
- 2) H. SCHOTTKY, K. SCHICHEL & R. STOLLE: Arch. Eisenhüttenw., 4 (1930~31), 541~547
- 3) 大竹, 石崎, 江口: 製鉄研究, 223 (1958), 2055~2057
- 4) R. EBORALL & P. GREGORY: J. Inst. Metals, 84 (1955~56), 88~90
- 5) W. D. ROBERTSON: J. Metals, 3 (1951), 1190
- 6) C. S. SMITH: A.I.M.E. Institute of Metals Division (1948), 15~51
- 7) D. MCLEAN: "Grain Boundaries in Metals", Oxford. (1957), 99~100
- 8) K. K. IHEUYE & C. S. SMITH: Metals Transactions, 185 (1949), 762~768
- 9) L. H. VAN VLACK: J. Metals, 3 (1951), 251

混粒判定の一方法について*

美馬源次郎**・川井 俊彦***・荻野 喜清***

Theoretical Analysis of Duplex-Grain Structure.

Genziro MIMA, Toshihiko KAWAI and Yoshikiyo OGINO.

Synopsis:

There has been no method to distinguish exactly and conveniently whether materials are composed of grains of uniform size or grains of mixed sizes. The authors analysed theoretically the size and its distribution of the grains appeared on a sectional plain of the material and presented a method for that purpose, and then experimentally confirmed this method to be suitable one.

According to the authors' calculation, when the material are composed of grains of uniform size, on a sectional plain of the material, the percentage of area (R), occupied by grains having the area ranged from the area of large circle of the grain to its 75%, must be nearly 70%. Then if the measured value is nearly 70%, the material may be defined to be composed of grains of uniform size, and, if not, grains of mixed sizes.

Experimental results indicates that the above consideration is correct, i.e., the measured value of R on a sample of carbon steel, which is confirmed to be duplex-grain structure by three dimensional measurement, is only a few percent.

I. 結 言

鉄あるいは非鉄を問わず、少なくとも横造用金属材料においては、結晶粒子の大きさが適当であり、かつ大きさが均斉であるということは、必ず要求される性質の一つである。たとえば、焼入用鋼材においては、オーステナイト結晶粒子の大きさが増すと、冷却にさいして「オーステナイト」→「マルテンサイト」変態が起りやすくなるために焼入れを必要とする鋼には、一般に、オーステナイト結晶粒子の大きいものが選ばれ、電弧溶接するような場合には熱影響部に焼きが入り難く、かつ接手に適当な機械的性質を付与する目的で被熔接鋼材(低合金鋼)の種類に応じてオーステナイト結晶粒度を適当に指定する。また深絞りあるいは成形加工する真鍮、アルミニウムなどにおいては、結晶粒子の大きさが大きければ、加工後の表面が粗になるため、製品の仕上り表面を美しく

する目的には結晶粒子の大きい材料は好まれない(もちろんこの場合には結晶粒子の大きさは機械的性質にいちじるしく関係する。) また耐クリープ性をよくするには結晶粒子を大きく選ぶ。

さて、現行の学振法および A.S.T.M. 法などの結晶粒度測定法は、いずれも、材料が整粒の場合にのみ適用できるもので、混粒の場合には測定値は無意味となる。しかるに材料が、整粒か、混粒かを簡単に、かつ明確に判定する方法がまだ確立されておらず、直観にたよつて判断している状態である。したがつて粒度測定に供した材料が、たとえ整粒であつても、確かに整粒であるという証明がなく、また直観的には混粒であつても、確かに

* 昭和 35 年 4 月 本会講演大会にて発表

** 大阪大学工学部 工博

*** " 大学院