

熔融金属と接触する固体金属の脆化に影響する

若干の要因について*

(熔融相と接触する鋼材の脆化—III)

中 島 守 夫**

Effect of Several Factors on Embrittlement of Solid Metals in Contact with Liquid Metals.

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

Morio NAKAJIMA.

Synopsis:

Embrittlement of mild steel in contact with molten copper or copper-tin alloy or zinc-tin alloy, and embrittlement of tin or lead in contact with mercury were examined.

Several factors affecting embrittlement became clear as follows. In general, embrittlement of this kind, namely fracturing by penetration of liquid occurred severely at a comparatively low working speed, but hardly at an impact working speed.

Embrittlement of cold-rolled steel under the recrystallization temperature becomes less liable to occur as rolling reduction increased, and the cracks run along strained ferrite-grain boundaries.

Fine-grained lead was not embrittled by mercury, while coarse-grained lead was embrittled by mercury. The coarse-grained lead, however, did not show any brittleness in air.

Fracturing by penetration of liquid occurred only by the stress at a definite value, and did not occur by a lower stress. This was shown by the constant tensile load tests of tin in mercury.

I. 結 言

固体金属がある種の熔融金属と接触している状態で加工されると、はなはだしい脆化を示す場合があるが、この現象には各種のいちじるしい影響を与える要因がある。茲にその二、三の例について報告する。すなわち加工速度の影響、冷間圧延組織の影響、結晶粒度の影響、外部応力との関係などについて調べた結果を述べる。

II. 加工速度の影響に関する実験

1. 供試材と実験方法

固体金属としては軟鋼材を使用した。この軟鋼材は熱間圧延したりリムド鋼のリム部より採取したもので、その化学成分は 0.05% C, 0.02% Si, 0.36% Mn, 0.008% P, 0.012% S, 0.15% Cu, 0.04% Cr, 0.013% Sn であつて、これを一旦焼準したのち試験片に切削した。その試験片は屈曲試験片と引張試験片であつて、寸法はそれぞれ 10mm φ × 150mm および 4mm φ × 25mm であつて前報¹⁾の試験片寸法とまったく同じである。

屈曲試験の要領は、屈曲試験片をアルゴンガス中で

1200°C × 15 分間保持加熱したのち、これを 1200°C の各種%の熔融銅—錫合金浴中に 5 秒間浸漬後ただちに 180° 屈曲した(屈曲半径約 15mm)。そして屈曲には試験片をパイプ端にはめ込んで手で敏速に曲げる普通の方法と、試験片をハンマーで衝撃的に曲げる方法と 2 種類行なつてその結果を比較した。

引張試験要領は、試験片をアルゴンガス中で 1150°C × 15 分間加熱したのち、これを 1150°C の銅浴中に 5 秒間浸漬後、これを取出してただちにシャルピー衝撃試験機を利用して、各種の引張速度で引張試験した。シャルピー衝撃試験機は 30 kg-m のもので Fig. 1 のごとく振子の後方に、別に作製した引張試験装置を取付けた。すなわち振子の振上角度を変えることにより引張速度を変えることができる。ただし振上角度が非常に小さくなると試験片を切断するだけのエネルギーが出なくなる。かかる低速引張試験のさいには、振子を鉛直の位置に降して振子を水平方向に引張つた。振子の後方に取付

* 昭和34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

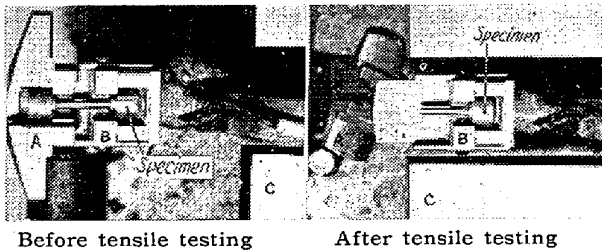
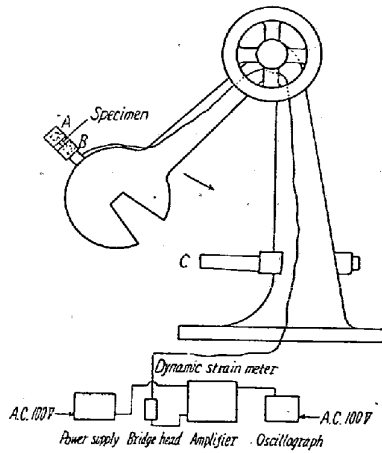


Fig. 1. Tensile test apparatus.

けた引張試験装置のA部とB部は分離でき、この中へ別の加熱炉で加熱した引張試験片を素早くはめ込み、ただちに振子を落下させる。すると支柱に取付けたストッパーCにAが激突し、試験片が引張られる。試験片の切断後はAが試験片の一端をくわえたまま分離して床上に落下する。ハンドル操作による低速引張の場合も同様である。また引張試験装置と振子の間には、歪計を貼りつけた検力器を取付け、これを電磁オシロに導き時間-荷重曲線を描かせた。

引張試験は2種類行なった。その第1は銅浴に浸漬しない試験であつて、試験片を1150°C×15分間アルゴン中加熱を行ない、これを上記引張試験装置にはめ込んで各種の引張速度で引張試験した。第2は1150°C×15分間アルゴン中で加熱後、同一温度の銅浴炉に5秒間浸漬したのち、これを取出して上記引張装置にはめ込んで引張試験した。試料を炉より取出して引張る迄の所要時間は約2秒間、温度降下は実測約50°Cである。

2. 実験結果

屈曲試験の結果は Fig. 2 に示す。熔融銅-錫合金の成分は、錫が80%以上になると脆化は起し難くなり、90~100%では脆化はほとんど認め難いので、試験は脆化のいちじるしい錫70%以下の場合について行なったのである。さて写真に明らかごとく、通常の手操作による屈曲試験では幾ら敏速に屈曲しても試験片はすべて2つに折断するほどのいちじるしい脆性を示した。しかるにハンマーで衝撃的に屈曲すると、脆化は起り難くな

り2つに折断されず表面に微小亀裂が認められるに過ぎない。なおこの衝撃屈曲試験において、表面状況を仔細に観察すると、銅100%の場合よりも、錫が添加されている場合の方が、微小表面亀裂が多いように見受けられる。これは錫添加のため流動性が良くなつてかかる衝撃加工においても、熔融金属が亀裂内に侵入して行くことが容易になるためではないかと思われる。

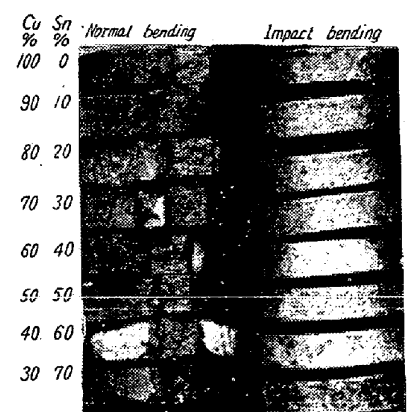


Fig. 2. Result of bending test with mild steel preheated in argon gas at 1200°C and dipped in various copper-tin baths at the same temperature for 5 seconds.

さて以上のごとく通常の屈曲試験では鋼材が2つに折断するほどいちじるしい脆化を示すのに、衝撃屈曲試験ではほとんど亀裂が発生しなくなることが判つた。しかしこれは定性的であるので、この傾向をさらに明らかにするために、各種の引張速度で高温引張試験を行なつた。

つぎに引張試験結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。これはオシロに画かれた時間-荷重曲線、並びに試験片の伸び変化より求めた抗張力、伸率の結果である。図の横軸は引張歪速度であつて、試験片の伸びを引張開始より切断迄の引張所要時間で割つた平均伸速度を記した。そ

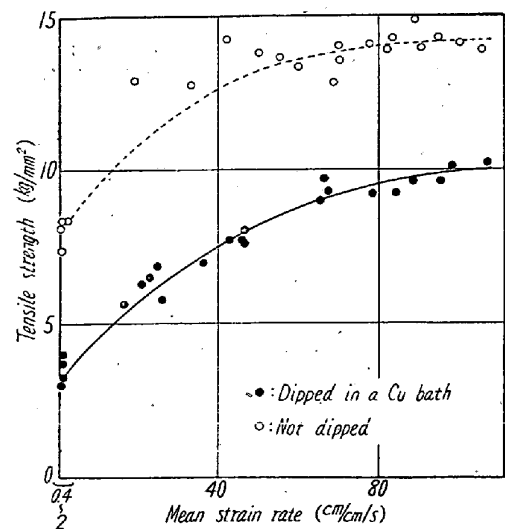


Fig. 3. Tensile strength of mild steel which was preheated in argon gas at 1150°C and dipped in a copper bath at 1150°C for 5 seconds or not dipped therein and then tested at various tensile speeds.

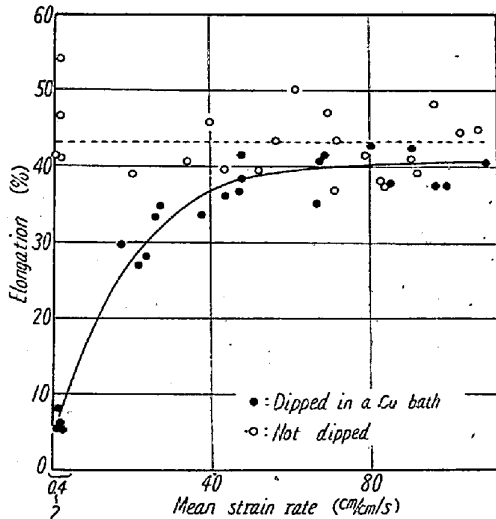
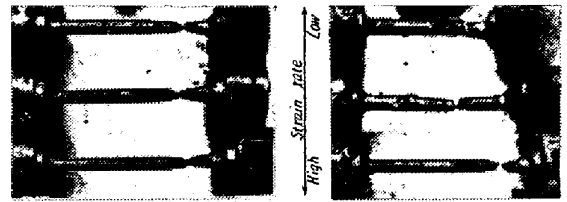


Fig. 4. Elongation of the mild steel of Fig. 3. Note: True elongation percentage of the specimens dipped in a copper bath will have rather low values than the plotted values, because these samples have many slight fissures.

の引張所要時間はオッシロに画かれた曲線より求めた。さてこの引張試験結果は、Fig. 3 に示すごとく 1150°C アルゴン中加熱後ただちに引張つたものも、アルゴン中加熱後銅浴に 5 秒間浸漬後引張つたものも、いずれも引張速度の低下とともに抗張力は低下する。しかし銅浴浸漬材の方が同一引張速度では非浸漬材よりも抗張力は低くなっている。つぎに伸率の方は、Fig. 4 に示すごとくアルゴン中加熱後ただちに引張つたものは、引張速度のいかにかかわらず概ね 40~50% の伸率を示しており、この引張速度範囲内では伸率の変化は認め難い。しかるにアルゴン中加熱後銅浴に浸漬したものは、約 20 cm/cm/s 以下の低速になると急激に伸率が低下して、数%の低値となつてはなほだしい脆化を示すことが判つた。なお低速引張の場合も、引張開始より切断迄の時間は 1 秒以内であつて、温度降下はほとんど問題にならない。

つぎに引張試験片の切断後の形状を Fig. 5 に示す。すなわち銅浴に浸漬しない試験片は、高速、低速引張のいかにかかわらず試験片はよく伸び、また激しく絞られている。これに反し銅浴浸漬材は、高速引張では試験片はいちじるしく伸び、また絞りを生じているが、低速引張ではほとんど伸びず、また絞りはまったく生じておらず、はなほだしい脆化を示している。なお銅浴浸漬材の高速引張試験後の表面をよく見ると、かなり多くの微小亀裂が発生している。前述の引張速度と抗張力および伸びの関係グラフにおいて、高速引張の場合に銅浴浸漬材



Not dipped in a copper bath Dipped in a copper bath
Fig. 5. Appearance of the specimens (Fig. 3 & Fig. 4) after tensile tests.

の方が非浸漬材よりも抗張力が低いにもかかわらず伸率に大差がないように見えるのは、銅浴浸漬材はこの亀裂発生のために伸率が若干大きく表わされるからである。

以上のごとく、屈曲試験においても、引張試験においても、低速加工では脆化が認められるが、衝撃加工では脆化が認め難くなることが明らかとなつた。この原因はつぎのごとく考えられる。すなわち第 1 報りに述べたごとく、この種の脆化は、亀裂の発生と同時に熔融金属が亀裂内部に侵入して、常に亀裂尖端に熔融金属が存在していなければ、起り難くなると考えられるから、したがつて熔融金属が侵入して行く時間的余裕がないほど衝撃的高速加工すれば、脆化は認め難くなるのだと推定される。

III. 冷間加工組織の影響に関する実験

接触する熔融金属の種類によつては、500~600°C の低温でも鋼材が脆化する場合がある。かかる場合は冷間加工組織がいかなる影響を与えるか調査して見た。実験要領はつぎのとおりである。すなわち第 II 項と同じ焼準鋼材を、まず巾 27mm×厚さ 14~27mm の寸法より厚さ約 12mm に 4~15 パスにて常温圧延(断面減少率 10~50%) したるのち、10mm φ×150mm 長さの屈曲試験片を圧延方向に採取した。

ついでこの屈曲試験片をアルゴンガス中で 500~700°C に 15 分間保持加熱したるのち、同一温度の熔融亜鉛一錫 (1:1) 合

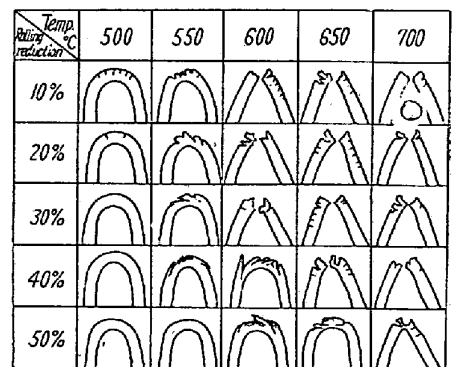


Fig. 6. Bending test results of mild steel which was cold-rolled, annealed in argon gas at 500~700°C for 15 minutes, and then dipped in a zinc-tin (1:1) bath at the same temperature for 5 seconds.

向は圧延面に直角である。この屈曲試験結果を Fig. 6 に示す。これによると比較的低温の 500 °C 試験では、10% 以下の低加工率のものは表面に亀裂を発生するが、加工率が大きくなるにつれて亀裂は発生しなくなる。550~600°C 付近では低加工率のものは亀裂は表面に垂直に進行しているが、加工率が大きくなると亀裂は圧延方向に進行している。Fig. 7 は加工率 40% の 600°C 試験で発生した亀裂部ミクロ組織であるが、亀裂は歪んだフェライトの結晶粒界に沿って進行しているのが判る。(亀裂尖端に溶融合金存在)さらに試験温度が高くなつて 650°C 以上になるとフェライトが再結晶して亀裂は再び表面に垂直に進行するようになる。



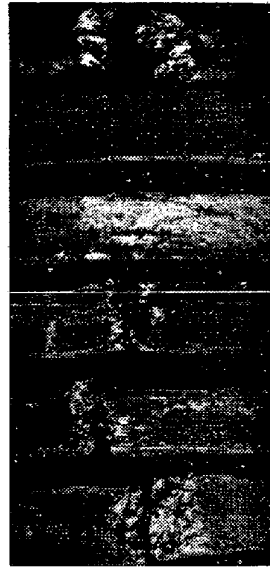
Fig. 7. Microstructure of the bended mild steel which was cold-rolled (40% reduction), annealed in argon gas at 600°C for 15 minutes and then dipped in a zinc-tin (1:1) bath at 600°C for 5 seconds. $\times 100$ (1/2)

IV. 結晶粒度の影響に関する実験

一般に結晶粒がいちじるしく粗大化している場合、これを加工すれば、結晶粒界より亀裂を発生しやすいことは、われわれのよく経験する所であるが、ここに述べる報告は大気中の加工ではなんら脆性を示さない粗大結晶粒の鉛が、もし水銀と接触している状態で加工すれば、はなはだしい脆化を示すことを報告する。

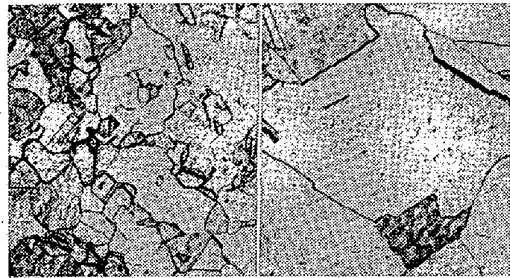
1. 供試材と実験方法

まず純鉛を熔解して 30mm φ × 100mm 長さの鋳塊を作った。この鋳造のままのもの、およびこれを 12mm φ に常温鍛造したもの、さらにこれを熱処理したものなどについて、水銀による脆化の試験を行なった。試験は屈曲試験を行なった。試験片は上記のものから 10mm φ × 100mm の寸法に切出し、これを屈曲半径約 15mm で 180° 屈曲試験した。屈曲方法は、通常の手操作によ



- A As cast
- B As cold-rolled
- C Cold-rolled and annealed at 100°C for 30 minutes
- D Cold-rolled and annealed at 150°C for 30 minutes
- E Cold-rolled and annealed at 200°C for 30 minutes
- F Cold-rolled and annealed at 250°C for 30 minutes

Fig. 8. Bending test results of various lead specimens in contact with mercury.



B As cold-rolled D As cold-rolled and annealed at 150°C for 30 minutes

Fig. 9. Grain size of lead specimens of Fig. 8. $\times 50$ (4/5)

る曲げとハンマーで衝撃的に曲げる方法を行なった。

2. 実験結果

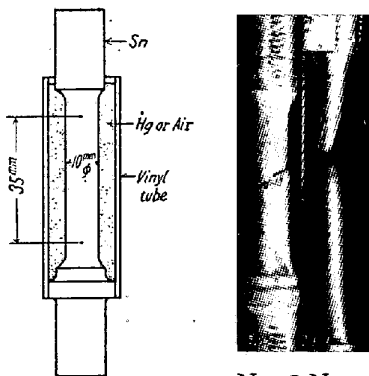
屈曲試験結果を Fig. 8 に、ミクロ組織の例を Fig. 9 に示す。鋳造のままの鉛は巨大な柱状晶であるが、大気中で屈曲すれば全然亀裂を発生しなかつた。しかるにこれを水銀中に浸漬して屈曲すれば Fig. 8 A のごとく 2 つに折断する。しかしかかる水銀中浸漬鋳造材も衝撃屈曲すれば亀裂はほとんど発生しないことも判つた。つぎに鋳造鉛を冷間鍛造したものは、水銀中に浸漬後屈曲しても Fig. 8 B のごとく脆性は認められない。そしてその結晶粒は Fig. 9 B に示すごとく常温再結晶を起して微細化している。さらにこの冷間鍛造材を 100°C × 30 分間加熱すると、結晶粒は若干大きくなるが、Fig. 8 C のごとくまだ脆化は認められない。加熱温度が 150°C 以上になると、Fig. 8 D, E, F のごとく脆化が現われ、その結晶粒は Fig. 9 D のごとく明瞭な成長を起して粗大粒となつている。しかし 250°C に加熱して結晶粒がいちじるしく巨大化したものも、大気中屈曲試験では脆

性を示さず、かつまた水銀と接触していても衝撃的加工すれば脆化を示し難いことも判つた。なお上記のすべての試験において、鉛試験片の水銀中浸漬時間は、1秒間でも1分間でも試験結果はまったく同様である。

V. 破壊応力に関する実験

この種の脆化は、一般に応力が働いて初めて熔融金属が固体金属の結晶粒界に浸透して破壊する現象であつてしかもある値以上の応力が働かなければ破壊しない。これに関する実験として、一定引張荷重下における水銀による錫の脆化実験結果について述べる。

まず熔融錫を40mmφに鑄造し、これを常温鍛造して25mmφとし、さらに100°C×30分間焼鈍処理をしたもの、10mmφ、標点距離35mmの引張試験片に切削した。この引張試験片にFig. 10のごとくビニール管をはめ込んで、この中に水銀を満した場合は、水銀を入れない場合について、アムスラー引張試験機で引張試験した。



No. 2 No. 1

No. 1: In air. Tensile strength 4.0kg/mm²
Elongation 94.2%

No. 2: In mercury. Tensile strength 3.3kg/mm²
Elongation 3.7%

But specimens in mercury were not fractured by the constant tensile load of 2.5kg/mm² for 30 minutes.

Fig. 10. Tensile tests of tin in mercury or in air.

この結果は、錫を大気中で引張つた場合、抗張力、伸びはそれぞれ4kg/mm²、約90%を示したが、水銀と接触状態で引張ると、抗張力は約3.5kg/mm²に低下し伸びは約4%といういちじるしい脆化を示した。なおこれらの応力-歪曲線を見ると、水銀に浸漬してあるものも、していないものも、最大荷重に達する迄は、大体同一曲線を描いているのであるが、水銀に接触している場合は、最大荷重に達する迄の一樣伸びの範囲内の応力で切断するため、伸率が非常に低い値になることが判つた。

さてつぎに一定荷重の引張試験を行なつた。すなわち最初100kg(1.3kg/mm²)の一定荷重を30分間加えて引張つたが、錫は1.4%伸びただけで破壊しなかつた。ついでさらに荷重を増して200kg(2.5kg/mm²)の一定荷重で30分間引張つたが、矢張り破壊せずその伸率は9.0%となつた。ついで引張荷重をさらに増加して行くと、243kg(3.1kg/mm²)の荷重になつて破壊した。すなわち錫は水銀と接触していると脆化するのであるが、しかしある大きさ以上の応力、たとえば第1報のMCLEANの式から求められる表面亀裂を発生するのに必要な応力が、加わらなければ破壊しないことを示している。

VI. 結 言

まず熔融銅または熔融銅-錫合金と接触する軟鋼材の脆化について、各種の加工速度で高温引張試験および高温屈曲試験を行なつた。その結果比較的低速加工でははなはだしい脆化を示すが、衝撃的加工速度では脆化の起り難いことを明らかにした。

つぎに冷間加工した軟鋼材が、熔融亜鉛-錫合金と接触している場合の、700°C以下における脆化実験を行なつた。その結果再結晶温度以下では、加工率の大なるほど脆化は起り難くなり、かつその発生する亀裂は、歪んだフェライト結晶粒界に沿つて進行することを明らかにした。

つぎに鑄造鉛、および鍛造鉛に各種の熱処理を加えたものについて、水銀と接触している場合の室温における脆化を調べた。その結果結晶粒の細かい鉛は水銀によつて脆化を起さないが、粗大結晶粒のものはいちじるしい脆化を示した。しかし巨大結晶粒のものも水銀と接触していなければかかる脆性は認められず、また水銀と接触していても衝撃加工では脆化が起り難くなることが判つた。

つぎに水銀と接触している錫について、室温試験を行なつた。その結果大気中では脆性を示さない錫が、水銀と接触状態でいちじるしい脆化を起した。しかし水銀と接触している錫を、低い一定荷重で長時間引張試験しても破壊しなかつた。すなわちこの種の脆化はある値以上の応力が働いて初めて亀裂の進行と熔融金属の侵透が同時に起つて破壊することが判る。

以上、熔融相と接触する鋼材の脆化に関する研究報告は、本第Ⅲ報を以つて一応結びとする。

最後に本研究には、大阪大学教授美馬源次郎博士の御教示を賜わり、茲に謹んで深謝申し上げます。

文 献

- 1) 中島: 鉄と鋼, 46 (1960), 967~972
- 2) 中島: 鉄と鋼, 47 (1961), 22~27
- 3) H. SCHOTTKY, K. SCHICHEL & R. STOLLE:
Arch. Eisenhüttenw., 4 (1930~1931), 541~547
- 4) R. EBORALL & P. GREGORY: J. Inst. Metals, 84 (1955~56), 88~90
- 5) W. D. ROBERTSON: J. Metals, 3 (1951), 1190~1191
- 6) C. S. SMITH: A.I.M.I. Institute of Metals Division, (1948), 15~51
- 7) D. MCLEAN: Grain Boundaries in Metals. Oxford at the Clarendon Press, (1957), 99~100

γ型 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金, LCN-155 の 焼戻による物理的性質の変化*

(γ型耐熱合金の焼戻過程に関する研究—I)

今 井 勇之進** · 増 本 健**

Change in Physical Properties during Tempering of Gamma Type Fe-Co-Cr-Ni Base Heat-Resisting Alloy, LCN-155.

(Studies on tempering process of γ-type heat-resisting alloys—I)

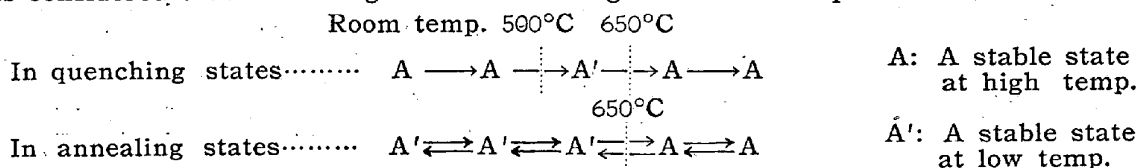
Yūnoshin IMAI and Tsuyoshi MASUMOTO.

Synopsis:

The tempering process of the solution-treated γ type heat-resisting alloy consisting mainly of Fe, Co, Cr and Ni, and the effects of solution-treating temperatures and the additional elements (C, N, Mo, W and Cb) on its process were investigated by measurements of dilatation, specific heat, electrical resistance, and hardness.

These results were summarized as follows:

1. The tempering process of this alloy quenched in water from an elevated temperature was divided into two distinct stages about at 500° and 750°C.
2. At the first stage, an increase of electrical resistance, an evolution of heat, a contraction of the length, and no marked change of hardness were observed. It was considered that the change in properties during the first stage of tempering was not due to a precipitation of carbide or nitride but due to an unknown change in the Fe-Co-Cr-Ni quaternary alloy containing of no additional elements.
3. At the second stage, a decrease of electrical resistance, an evolution of heat, a contraction of the length, and remarkable change of hardness were observed. The change in properties during this second stage of tempering was obviously due to the precipitation of carbides, nitrides, and intermetallic compounds. The amount of these precipitates and the velocity of precipitation were remarkably affected with the additional elements and the solution-treating temperatures.
4. It was considered that the change of the first stage advanced in processes as follows:



* 昭和 31 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 東北大学金属材料研究所 工博