

- 3) R. W. FOUNTAIN et al; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599
- 4) R. P. SMITH; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 190
- 5) 成田: 日化誌, 77 (1956), p. 1536
- 6) 成田: 日化誌, 78 (1957), p. 704
- 7) R. W. FOUNTAIN et al.; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 737
- 8) H. J. MAC DONALD: J. A. C. S., 61 (1939), p. 2405
- 9) J. RICHERD: Mem. Sci. Rev. Met., 59 (1962), p. 527

(109) 加熱に伴う鋼材表面の組成変化について

(熱間加工鋼材に形成される表面層の特性—I)

三菱製鋼, 東京製鋼所

理博○阿部 吉彦・山田 雄康

On the Variation of Composition Occured on the Surface of Steel with Heating.

(Characteristics of surface layer formed on hot-worked steel products—I)

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA.

1. 緒 言

鋼材を酸化性雰囲気中で加熱する場合にはその表面で酸化反応が惹起されてスケールを生成する一方, CおよびMnなどの酸化性元素が減少し, 逆にCu, NiおよびAsなどの非酸化性元素によって富化する層が鋼材自体の表面に生成して, 種々の脆性の原因になることがすでに知られている。

ここで表面層と見ることのできる部分は母体とその成分濃度を異にする部分であつて当然加熱条件および鋼材の組成に伴つてその厚さおよび濃度分布状態に差を生じなければならない。したがつてこの表面層を詳細に解析し相互間の関連性を定量的に把握することは脆性防止のための鋼材の選択およびその加熱条件の選定に役立つ資料を提供することになる。この趣旨にもとづく一連の研究を実施するに当たり, 筆者らはまず分光分析法を表面層の解析に適用したところ, 細部にわたつて金属元素

の濃度推移をつかむことができたので, 本報では鋼中に含有する金属元素についてその濃度分布を明らかにすると共に, さらにその基本的な生成機構に関しても若干の考察を加えた。

2. 実験要領

2.1 供試材および加熱方法

実験に供した鋼材の化学組成は Table 1 のごとくであつて, それぞれその内部より 20×35×15mm の試片を切出して供試材とした。

実験方法としては 1200°C の大気中加熱方法を使用し, 試料を規定時間加熱した後, 空冷してそれぞれの生成スケールおよび生成表面層を, 前者は化学分析法で後者は分光分析法でそれぞれ処理した。

2.2 分析方法

試料の生成表面層を分析するに当たつては, まず表面に付着しているスケールを除去するため 60°~70°C に加温した 1:1 HCl 液中で 3~4 min 処理した後, その試片を分光分析用に供した。ところで本方法で表面を分析する場合, その分析される厚さは発光条件によつて異なつてくる。そこで日常分析条件で鋼材の表面を発光させた場合の被発光層の厚さを調べたところ, Fig. 1 の結果を得た。すなわちスパークおよびアークのいずれの方法を使用しても, その厚さは発光時間に比例して増加するが, 前者では後者の 1/10 以下の厚さで分析が可能とわかつた。したがつて常用の予備放電: 20 sec, 本放電: 23 sec のスパーク発光を使用することは表面下 0.0035~0.0075mm 間の組成を平均分析することにな

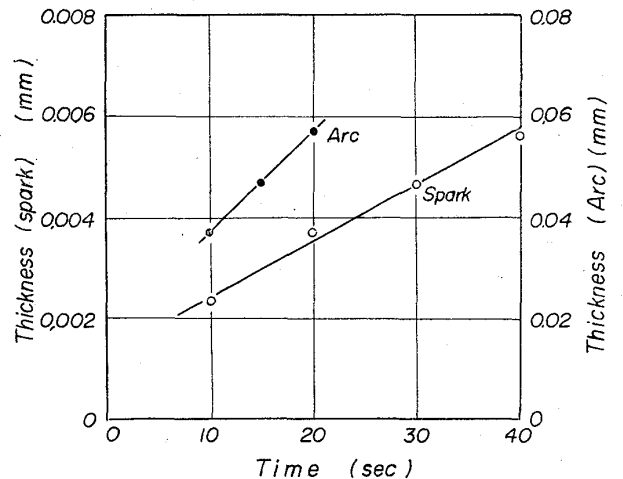


Fig. 1. Trendes of the thickness of analytical layer with discharges using spectrometer.

Table 1. Chemical composition of experimental samples.

Sample mark	Chemical composition (wt. %)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Sn	As
A	0.10	0.24	0.48	0.025	0.013	0.10	0.06	0.21	—	0.038	0.030
B	0.85	0.30	0.53	0.013	0.009	0.10	0.09	0.25	—	0.030	0.050
C	0.42	0.23	1.38	0.028	0.010	0.11	0.17	0.22	—	0.060	0.060
D	0.17	0.29	0.70	0.020	0.009	0.08	1.00	0.14	0.22	0.026	0.024
E	0.46	0.30	0.72	0.018	0.009	1.80	0.76	0.13	0.20	0.045	0.045

るが、本条件は常用の検量線がそのまま使用できて精度上で最も信頼度が高い上にその分析層の厚さは表面層の組成解析に十分役立ち得るものと考えられたので、ペーパーによる発光痕の除去と組み合わせて上記条件による発光分光分析法を表面層分析に適用し、分析可能元素全部について同時定量を行なった。

3. 実験結果とその考察

3.1 表面層の元素富化とその機構

以上の要領にもとずいて行なつた実験より、生成表面層の組成分析結果を試料 D を 5hr 加熱した場合を例に見ると Fig. 2 のごとくなり、最表面濃度と母体濃度との比(富化率)および母体と異なる濃度を示す部分の表面よりの厚さ(富化層の厚さ)は、共に成分元素の種類によつて相当異なる傾向を得た。すなわち両者より含有金属元素の富化傾向を分類すると、

- A: 著しく富化の傾向を示すもの (Cu, Ni, As, Sn)
- B: 若干富化の傾向を示すもの (Mo, Cr, Si)
- C: 逆に濃度減少の傾向を示すもの (Mn)

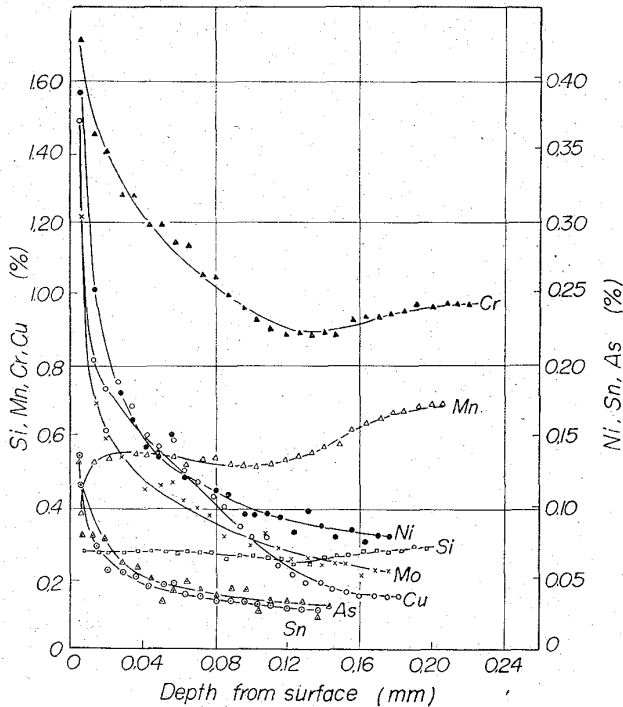


Fig. 2. Composition variation of surface layer formed on sample D, which was kept for 5 hr in oxidizing atmosphere of 1200°C.

Table 2. Composition variations of scale formed on sample D, which was kept in oxidizing atmosphere of 1200°C.

Heating time (hr)	Inner (%)						Outer (%)					
	Cu	Ni	Si	Cr	Mo	Mn	Cu	Ni	Si	Cr	Mo	Mn
0.5	0.05	0.09	0.50	0.69	0.16	0.48	0.11	0.06	0.23	0.42	0.06	0.50
1.5	0.10	0.10	0.57	1.74	0.22	0.48	0.16	0.07	0.14	0.17	0.05	0.50
3.0	0.06	0.07	0.54	1.94	0.22	0.48	0.18	0.07	0.12	0.10	0.02	0.50
5.0	0.10	0.08	0.54	2.32	0.40	0.47	0.17	0.08	0.15	0.15	0.04	0.50
7.0	0.11	0.10	0.69	2.40	0.41	0.48	0.17	0.07	0.07	0.10	0.02	0.50

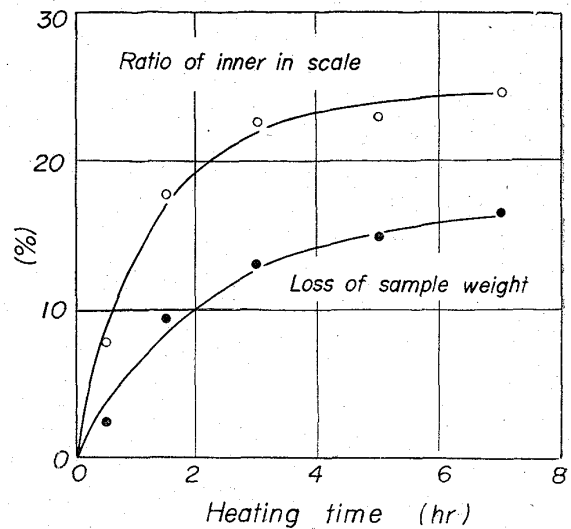


Fig. 3. Trends of scale weight formed on sample D, under heating of 1200°C in oxidizing atmosphere.

となる。ここで加熱に伴つて生ずる表面元素濃度の変化はスケールの生成に伴う現象と見ることが出来る。そこで上記試料の場合について生成スケールを内外層に分けてその生成状態の推移を見ると Fig. 3 となり、スケール生成率(図にはスケール生成に伴う試料の減量率で示す)と生成スケール中にしめる内層の割合とが相関し、かつ2乗の法則²⁾が成立する結果を得た。また本現象に伴うスケール自体の組成推移は Table 2 のごとく与えられ、まずAグループに属する Cu および Ni の内層中含有量は、外層と同等またはそれ以下でいずれも加熱の進行に伴つて rich の傾向にあるが、Bグループの元素は外層に比べて内層で rich である上に加熱の進行に伴つて内層はますます rich に、逆に外層はますます poor になつており、最後のCグループの Mn について見ると、内外層はほぼ同量でかつ時間的変化も示さない結果が得られた。

ここで高温酸化過程で母元素 (Fe) と含有元素とが相対的に関与しあう場合の機構²⁾を、

① 含有元素の酸化能が母元素より劣り、かつ相互に固溶体を形成し得ない場合には、母元素のみが酸化反応にあずかり、含有元素は酸化されずに鋼中にとどまり、かつ酸化に伴う表面の後退に付随して漸次内方へ移動してゆく。

② 母元素に比し含有元素の方が大きな酸化能をもつ

が相互に固溶し得ない場合には、母金属のみが外へ向つて拡散し直接酸化気圏との反応にあずかる。したがって境界面における含有元素濃度は rich になるが、その酸化能が大きいため境界面で母元素酸化物を還元し、その元素酸化物を形成していく。

③ 両者の酸化物が完全に溶けあう固溶体形成する場合には、両酸化物が常に一定の比率で酸化物を形成しスケールの生長に参与していく。

と考えるとこの機構をそのまま適用して A, B および C グループに分けた表面層の形成タイプの差が説明できよう。

3.2 富化層の厚さおよび富化率

種々の加熱条件で生成させた表面層をそれぞれ Fig. 1 のごとく分析した結果より試料 D の C グループ元素につきその富化層の厚さおよび表面下 0.0055mm での富化率を求めると Fig. 4 のごとく加熱推移曲線を得る。この図では表面の富化率が linear な推移曲線を示さないため、富化層の厚さも \sqrt{t} に厳密に相関する結果とはなっていない。もちろんこの種の酸化反応機構が生じた場合のスケール除去後の表面には、著しい凹凸を伴うため²⁾分析時の誤差により富化率の値の変動は多少誇張化して算出されている傾向はあるが、これらの非酸化性

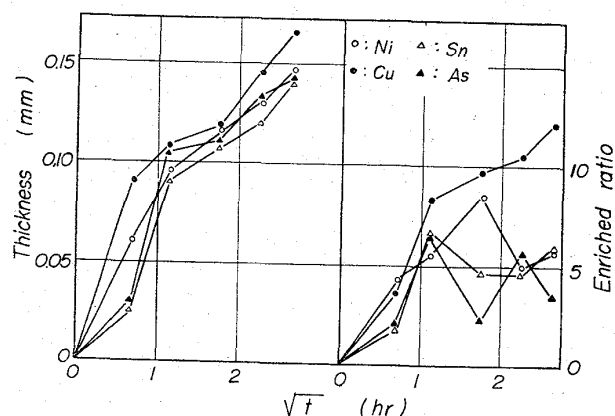


Fig. 4. Thickness and enriched ratio as a function of \sqrt{t} on enriched surface layer of sample D formed in oxidizing atmosphere of 1200°C.

元素も非常に富化した場合には、その酸化能に応じてやはり間接的な酸化を受けてスケール中に移行するため、上記のごとき不規則な富化層の生成が生ずるものとみるのが妥当であろう。

3.3 富化現象におよぼす共存元素の影響

富化層の生成が酸化現象に基因するものである以上、2種以上の金属元素よりなる試料ではスケールとの境界面における間接酸化現象の併発はさけられないので、本現象を単純な拡散現象に律速されるものとして取り扱うことには困難を伴う。しかし鋼のようないわゆる合金中での個々の元素の酸化・拡散現象は共存元素により当然それぞれの速度に差を生ずるはずである。そこで1例として上記5種の試料中富化4元素について富化層の厚さおよびその濃度分布を指数函数的なものとみた場合の表面富化率を求めて比較すると Fig. 3 となり、C, Mn, Ni および Cr などの含有濃度が異なるものの間ではそれぞれ元素の富化程度およびその時間的な変化を含めた生成速度に相応の差があらわれ、有害元素の表面層生成防止に対する1方法として、共存元素を inhibitor 的に利用することが可能なことを暗示する結果が得られた。

3.4 富化現象と脱炭現象との関係

スケール生成時に同時に試料表面に生成する脱炭層の厚さは、微小硬度計を使用して得た結果より Table 3 の値を得る。この値を富化元素および Mn についての値と比較すると脱炭現象はこれら金属元素が惹起する現象に比べて桁違いに著しく、また厳密には量的に相関するものとはみることができなかつたが、このことはCが γ -鉄と格子間固溶体を作るため金属元素に比べて桁違いに大きな移動性をもっており²⁾、かつスケール生成には直接関与しないので拡散が層生成の程度を決定する過程にあるためと考えられる。

4. 結 言

鋼材を加熱した場合に形成される表面層の特性を研究するに当つて、まずその元素濃度分布状態を5鋼種を対象に分光分析法を適用して調べた。その結果含有金属元素の表面内での濃度分布は、個々の metal-oxide の Fe-oxide に対する固溶度および個々の元素の酸素との親和力の大小により3つの型に分類でき、Cu, Ni, Sn および As のいわゆる非酸性元素はこの内でもつとも富

Table 3. Comparison of the thickness and enriched ratio of surface layer formed with heating.

Heating time (hr)	Sample	Thickness of surface layer (mm)						Enriched ratio				
		Ni	Cu	Sn	As	Mn	C	Ni	Cu	Sn	As	Mn
0.5	A	0.047	0.076	0.025	0.025	0.031	0.81	2.6	3.2 ⁵	2.6	4.0	0.83
	B	0.035	0.085	0.020	0.025	0.068	0.65	1.6 ⁵	2.6 ⁵	2.3	2.6	0.70
	C	0.066	0.094	0.037	0.037	0.044	0.44	2.9	3.2	1.5 ⁵	3.0	0.78
	D	0.080	0.110	0.040	0.040	0.106	0.66	4.3	4.6	2.1 ⁵	2.0 ⁵	0.80
	E	0.047	0.047	0.031	0.025	0.031	0.84	1.2 ⁵	1.4 ⁵	1.8 ⁵	1.7 ⁵	0.88
7.0	A	0.076	0.145	0.090	0.093	0.088	1.59	5.3	8.6	6.4	7.4	0.67
	B	0.057	0.120	0.113	0.141	0.125	2.37	5.8	5.3	4.4	4.2	0.67
	C	0.126	0.152	0.130	0.150	0.106	1.53	4.7	10.9	4.4	4.0	0.65
	D	0.175	0.210	0.175	0.175	0.230	1.89	6.8	13.9	6.5	5.9	0.36
	E	0.139	0.152	0.113	0.135	0.059	1.59	4.2	12.8	5.9	3.4	0.67

化現象を呈するグループに属する元素にあげることができたが、それぞれの富化状況の優劣は鋼種によつて異なるのみか、併発する脱炭状況と比較した場合にも桁違いに小さく、かつ量的にも相関しないことがわかった。

文 献

- 1) N. B. PILLING & R. E. BEDWORTH: J. Inst. Met. Lond., 29 (1923), p. 529
- 2) E. SCHEIL & K. KIWIT: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935/36), S. 405
- 3) E. SCHEIL: Z. Metallkde., 29 (1937), S. 209
- 4) 大竹, 石崎, 江口: 日本金属学会誌, 22 (1958), p. 640
- 5) W. SEITH (橋口隆吉訳): “金属における拡散” (丸善), (1939), p. 52

(110) 冷間圧延動作ロールの置き割れ現象について

(冷間圧延用動作ロールの研究—Ⅳ)

日本製鋼所

小谷 守彦・○阪部喜代三・松尾 治男

Some Delayed Failure Phenomena on the Cold Strip Mill Rolls.

(Study on the working rolls of cold strip mills—Ⅳ)

Morihiko ODANI, Kiyozō SAKABE and Haruo MATSUO.

1. 緒 言

冷間圧延用動作ロールには置き割れと称される一種の早期破壊現象が存在することが知られている。この置き割れは、ロール製造工場における最終の熱処理を完了してから、ある時間を経過した後に発生し、熱処理後のロールの機械加工の工程中や、圧延工場におけるロール使用の初期に発生することが多いが、破壊前のロールには何らの異常も検出することができない。この置き割れは、突発的に発生し、通常の場合、ロールは数片に分断、飛散するため、ロール以外の設備、人員に与える損害も大きく、もつとも危険な破壊現象と見なされている。

また、この破壊現象は、見掛け上、冬期に集中して発生するため気温の変動によつて付加される熱応力を含め、残留応力によるものと考えられていた。さらに、熱処理の際の焼割れと、熱処理後ある期間を経て発生する置き割れについての明確な分類も最近にいたるまで行なわれておらず、いずれも過大な残留応力に起因するものと考えられていた¹⁾²⁾。このため、筆者らは、前報³⁾に引き続きロールの残留応力の測定を行ない、残留応力の点から置き割れの発生傾向を検討したが、ロール間の残留応力の変動は小さく、破壊の主因をこれに求めることは困難であったので、過去の製造記録を再検討した結果、製鋼条件、特に水素含有量の相異によつて生ずる一種の遅れ破壊現象によるものと考えられる方が、むしろ妥当であるとの結論に達したので報告する。

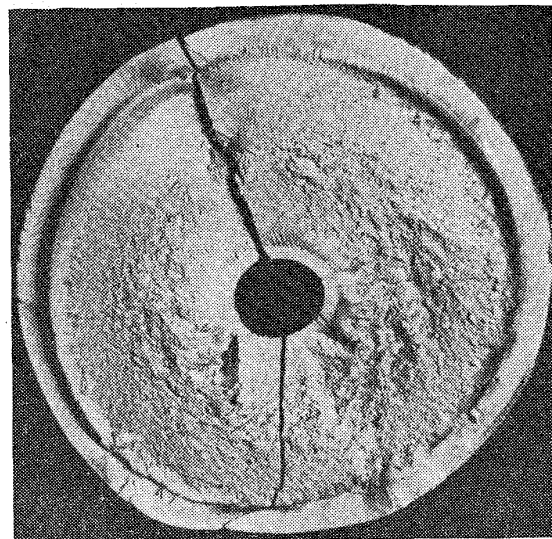


Photo. 1. Typical transverse fracture of the failed roll.

2. ロールの置き割れ破壊の状況

置き割れを発生したロールの胴部破断面の1例を、Photo. 1に示した。この破壊は、爆発的に生じ、通常ロールは数個に分断され、破片はかなりの広範囲に飛散する。また破壊前のロールには、各種の試験、検査によつても異常は検出されず、破壊に際しても破壊の徴候を探知することはできない。

破壊の起点は、Photo. 1からも明らかなように、ロール断面の残留応力からして、もつとも大きな引張応力が存在する部分にあるが、起点には少なくとも肉眼的に検出されるような非金属介在物その他の欠陥の存在は、1, 2の例外を除いて認められない。

3. ロール製造法と置き割れの発生状況

3.1 製造法

本報における試験および調査の対象としたロールは、すべて1%C, 1.8%Cr鋼の胴径405~460mmの鍛鋼焼入ロールで、完成時の表面硬度はショア硬度92~95の範囲にある。これらのロールは次の製造工程によつて作られたものである。

溶解(酸性平炉)—造塊—鍛造—焼鈍(球状化)—粗削—熱処理(水焼入, 低温焼戻)—研磨, 機械仕上—出荷。上記工程の間には、非破壊検査を含む諸検査が実施されるが、全工程の処要日数はおおよそ100日で、各工程とも一定の作業標準によつて処理される。特に造塊後の鍛造、熱処理などの熱履歴は、ロール間の変動について、ほとんど考える必要がない程度に規制されており、それぞれのロール間の特性には、ほとんど差異がないと判断される。

3.2 置き割れの発生状況

年間を通じての置き割れの発生状況をFig. 1に示したが、これより割れの発生は、7, 8月の夏期には皆無であり、しだいに割れ発生の頻度を増加し、冬期の11月に最大値を示した後、再び暫減の傾向をたどる。これより置き割れの発生の危険性は、あきらかに11~1月の冬期にもつとも高いといえる。

また熱処理終了時から割れ発生までの時間はFig. 2