

# Cuによる炭素鋼の脆化に及ぼす温度と歪の影響

梶谷 敏之\*・若生 昌光\*<sup>2</sup>・徳光 直樹\*<sup>3</sup>・萩林 成章\*・溝口 庄三\*<sup>4</sup>

Influence of Heating Temperature and Strain on  
Surface Crack in Carbon Steel Induced by Residual Copper

Toshiyuki KAJITANI, Masamitsu WAKOH, Naoki TOKUMITSU, Shigeaki OGIBAYASHI and Shozo MIZOGUCHI

**Synopsis :** Mechanism of surface crack formation of steel induced by residual copper (Cu) is investigated using a new technique of Greeble test. Two kinds of experiments were carried out, to clarify the effect of temperature and to understand the behavior of crack growth. Crack is caused by liquid Cu, which precipitates at steel-scale interface during oxidation. However, no crack formed at higher temperature. Micro analysis indicates that it is due to the formation of liquid scale above eutectic temperature of FeO-2FeO·SiO<sub>2</sub>. Liquid Cu-precipitates are trapped in the liquid scale area, and they cannot penetrate into austenite grain boundaries. The fact that silicon addition reduces the crack formation also supports this mechanism.

Deformation test with various strains reveals that there exist two stages in the behavior of crack growth. At the first stage, crack grows deeper, because liquid Cu penetrates into the boundary. The crack stops growing along the depth direction and opens its width in the second stage, because of the lack of liquid Cu. That means the amount of Cu-precipitates decides the crack depth.

**Key words :** surface crack ; carbon steel ; copper ; oxidation ; interfacial energy ; Greeble test ; continuous casting ; hot rolling.

## 1. 緒言

スクラップ使用比率の拡大が予想される中で、連続鋳造および熱間圧延においてトランプエレメント (Cu, Sn) による表面割れを防止することが、重要な課題である。Cuによる鋼の脆化に関しては、多くの研究が行われており<sup>1)~8)</sup>、その脆化機構は以下のように理解されている。すなわち、高温でのFeの選択酸化により、鋼表層のCu濃度がオーステナイト中のCuの固溶限を越え、Cuの液体が鋼の表面に析出する。そのCuがオーステナイト粒界に侵入し、割れが発生する。

しかしながら、その脆化温度範囲に関して、特に高温側で割れが抑制される理由が、明確になっていない。Melford<sup>1)</sup>は、高温ではFe中のCu拡散速度が大きく、表層に濃化したCuがFe中に拡散し、Cuが鋼の表面に析出しないためであると報告している。一方Nicholsonら<sup>2)</sup>は、スケールの化学分析結果から、高温ではスケール中にCuが吸収されるため、液体CuがFe表面には析出しないとした。しかし、Cuの存在形態やスケール中に吸収される機構については、全く触れていない。

そこで本研究では、グリーブル試験によりCuによる鋼の

脆化を定量的に評価する方法を確立し、まず脆化の加熱温度依存性について検討した。これに関して、高温酸化時のCu析出機構に着目した解析を行い、温度依存性の支配要因を明確にすることを試みた。

さらに、液体Cuの粒界侵入挙動と割れ発生との関係についても、正確に理解されているとは言い難い。Born<sup>3)</sup>は、割れの直接的な原因となる液体Cuの粒界侵入が、変形前に起こるとした。一方、大竹<sup>4)</sup>やNehl<sup>5)</sup>は変形途中の粒界侵入が原因であると報告している。

このようにCuの粒界侵入機構が明確にならない背景には、従来の試験法が熱間圧延を模した歪量の大きいものばかりであり、割れ成長時におけるCuの侵入が段階的に把握されていないからと考えられる。そこで、グリーブル試験で微小な歪を加え、変形初期のCuの粒界侵入挙動を解析した。

## 2. 実験方法

### 2.1 脆化におよぼす加熱温度の影響

Table 1 に供試材の組成(目標値)を示す。0.20%Cを含む鋼をベースに、Cuを0.2~1.5%含有させたもの(1~4)と、Cu濃度を0.5%一定としてSi濃度を変化させたもの(2、

平成6年10月4日受付 平成7年1月13日受理 (Received on Oct. 4, 1994; Accepted on Jan. 13, 1995)

- \* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)
- \* 2 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (現:大分技術研究部) (Process Technology Research Laboratories, now Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- \* 3 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (現:連邦立フルミネンス大学(ブラジル)) (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Escola de Engenharia Industrial Metalurgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense)
- \* 4 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (現:八幡技術研究部) (Process Technology Research Laboratories, now Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	T-Al
1	0.20	0.25	0.50	<0.005	0.005	0.2	0.03
2	0.20	0.25	0.50	<0.005	0.005	0.5	0.03
3	0.20	0.25	0.50	<0.005	0.005	1.0	0.03
4	0.20	0.25	0.50	<0.005	0.005	1.5	0.03
5	0.20	0.01	0.50	<0.005	0.005	0.5	0.03
6	0.20	0.10	0.50	<0.005	0.005	0.5	0.03

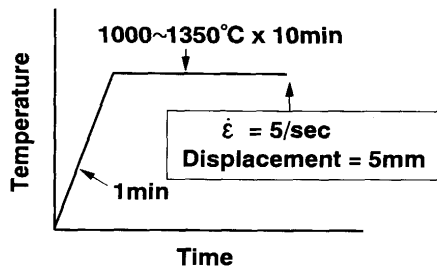


Fig. 1. Experimental conditions of Greeble test.

5~7) である。

従来、Cuによる脆化の評価方法として熱間曲げ試験が一般的である<sup>24)</sup>。しかし、この方法では均一な変形を加えることができないため、割れと歪との関係を正確に把握することができない。そこで、一軸の引張であるグリーブル試験を用いることを試みた。

しかし、グリーブル試験は、変形後の絞り値で母材そのものの延性・脆性を評価するものであり<sup>9)</sup>、この通常の方法は、表面のみで起こるCu脆化の解析には適さない。そこで本研究では、引張変形を途中で止め微細な割れを表面に発生させ、その割れの数、深さ、幅で脆化を定量化した。

Fig. 1に、グリーブル試験の熱・加工履歴を示す。1000~1350°Cにおいて10min加熱した後、引張変形を加えた。歪速度5/sec (50mm/sec, 標点距離10mmとして計算)で、変位量5mmの位置で引張変形を停止し、空冷した。雰囲気はスケールを生成させるために大気中とし、比較のためAr雰囲気中でも行った。测温は試験片表面に溶接した熱電対で行ったが、溶接点をアルミナ製ペーストで被覆して酸化による劣化を防いだ。試験後長手方向に切断し研磨した試料を、光学顕微鏡で観察し、割れ数と割れ深さを測定した。

さらに、高温酸化時のCu析出挙動を調べるため、フォーマスタ試験を行った。上記グリーブル試験と同じ条件で加熱しスケールを生成させた後、変形を与えずにHeガスにより急冷した。試験後、スケール/鋼の界面近傍を光学顕微鏡で観察し、EPMAにより各相の組成分析を行った。

2・2 液体Cuの粒界侵入挙動

歪の増加と割れの進展との関係を明確にするため、変位量を変更する試験を行った。加熱温度は割れの発生する1100°C一定とし、0~5mmの間で種々の変位を加えた。試験後光学顕微鏡により、割れの深さと幅を測定し、さらに液体Cuの侵入状態を解析した。

3. 実験結果

3・1 脆化におよぼす加熱温度の影響

Fig. 2は、大気中とAr雰囲気下で変形した試験片の外観を比較したものである。大気中では、表面に微細な割れが多数発生しているのに対して、Ar雰囲気下では割れは全く生じていない。したがって、大気下での割れは、母材そのものによる脆化ではなく、スケール生成に起因するCuによるものである。これより、本手法はCu脆化の評価方法として適切であると判断できる。

そこで、この手法で割れの加熱温度依存性について調査した。Fig. 3に、加熱温度と割れ深さおよび割れ数との関係を示す。すべての組成において、割れは1050°C以上で発生している。一方、脆化温度の上限は、Cu濃度が大きいほど

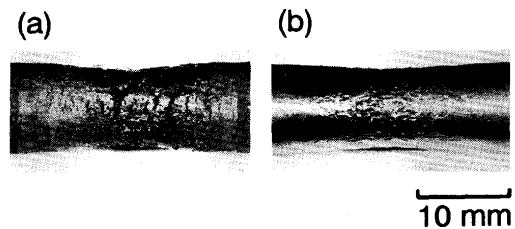


Fig. 2. Appearance of the samples with 1.0%Cu deformed at 1200°C in air (a) and in Ar atmosphere (b).

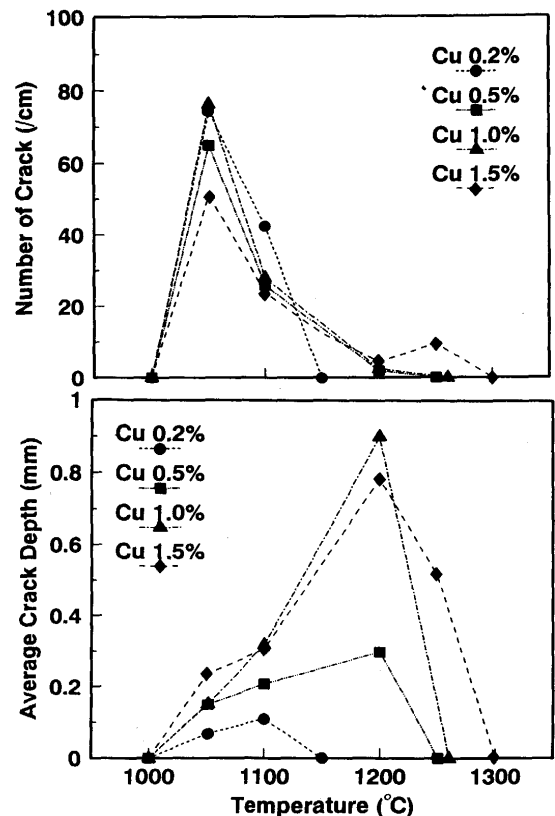


Fig. 3. Temperature dependence of crack depth and width.

高い。すなわち、0.2%Cuでは1100°C、0.5および1.0%Cuでは1200°C、1.5%Cuでは1250°Cまで、割れが発生している。また、脆化温度範囲では、高温ほど割れが深く、割れの数が少ない。試験後の旧オーステナイト粒径は高温ほど大きかったことから、これは高温ほど割れの起点となる粒界が少ないことが要因と考えられる。

次に、脆化温度の支配因子を明らかにするため、Cu濃度1.5%の試料について、スケール生成にともなうCu析出形態を温度別に調べた。Fig. 4は、フォーマスタ試験後のスケール/Fe界面近傍の微細組織を示している。

割れの発生しない1000°Cにおいては、この温度では固体であるCuがスケール/Fe間のポーラスな層に点在している。このポーラスな層は、EPMAで分析したところSi濃度が高かった。また、その外側の緻密な層はFeOである。

これに対して、割れの発生する1100°Cでは、液体となったCuがFeに接触して析出しており、ポーラスな層には存在していない。この液体Cuは変形時粒界に侵入し割れを発生させる(3・2で述べる)。

さらに高温で割れの発生しない1300°Cでは、Fig. 5に示すように、液体CuはFeO中の粒界部に存在するため、スケール

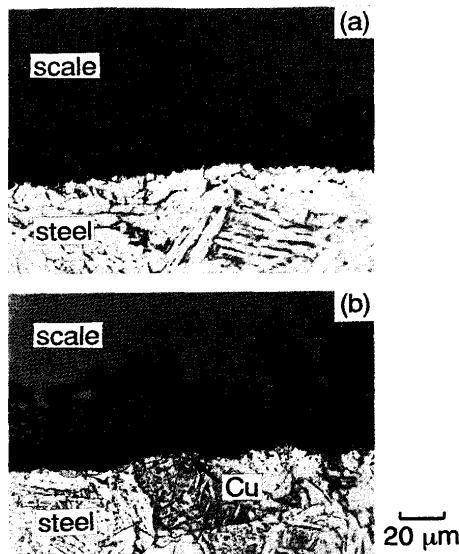


Fig. 4. Interface between steel and scale in 1.5%Cu samples heated at 1000°C (a) and 1100°C (b) without deformation.

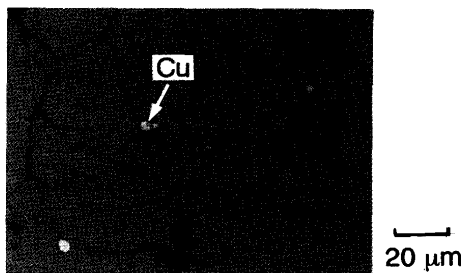


Fig. 5. Microstructure of scale in the sample (1.5%Cu) heated at 1300°C without deformation.

ル/Fe界面には観察されない。したがって、この温度では液体Cuがオーステナイト粒界へ侵入しないので、割れが発生しない。この粒界部が生成する理由を明らかにするため、EPMAによって組成分析を行った。Fig. 6はその面分析結果を示しているが、粒界部はFeOに較べてSi濃度が高いことがわかる。定量分析によれば粒界部のSi濃度は7%程度であった。

このように、スケール生成時のCu析出形態は、鋼中Siの酸化挙動に大いに依存する。そこで、Cu濃度0.5%一定として鋼中Si濃度を変化させ、脆化温度範囲を調査した。Fig. 7に、その結果を示す。Si濃度の低下とともに、脆化温度範囲が高温側に広がり、0.01%Siでは、1325°Cまで割れが発生している。

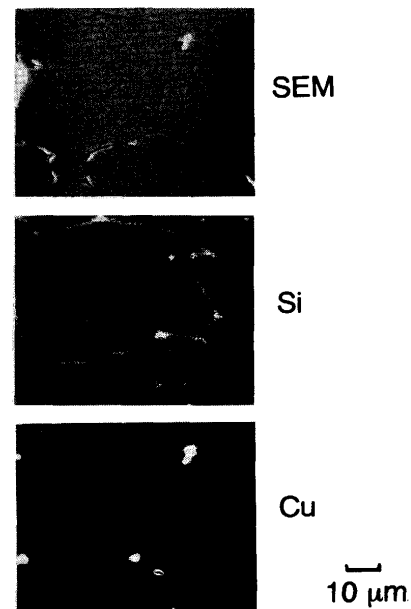


Fig. 6. SEM and X-ray images (Si, Cu) of the scale in the sample (1.5%Cu) heated at 1300°C without deformation.

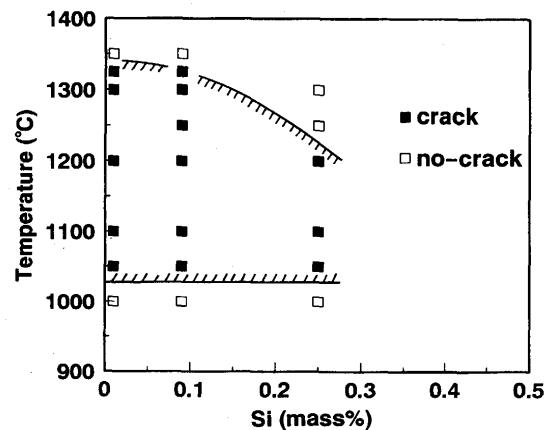


Fig. 7. Influence of Si content on temperature dependence of crack formation in steels with 0.5%Cu.

### 3・2 液体Cuの粒界侵入挙動

Fig. 8は、Cuを1.0%含む試料について、変位量の増加にともなう割れの深さおよび幅の変化を解析した結果である。変位量2 mm以下では割れ深さが急激に増加している。一方、変位量2 mm以上では割れ深さはほとんど変化せず、割れ幅が大きく増加している。すなわち、割れの成長は、割れが深さ方向に急激に進展する第1ステージと、幅方向への開口が顕著な第2ステージに分けることができる。

次に、変形前及び第1ステージ、第2ステージにおける液体Cuの侵入挙動について調査した。Fig. 9は変形前、および変位量1 mm、3 mmにおける液体Cuの存在状態を観察したものである。Fig. 9 (a)に示すように、変形前では液体Cuは鋼表面に存在している。また一部では、矢印Aで示すように粒界へ侵入している液体Cuも観察されるが、その侵入深さは高々50 $\mu$ m程度である。

これに対して、割れ成長の第1ステージである変位量1 mmでは、すべての割れ先端にFig. 9 (b)に示すようなCuの

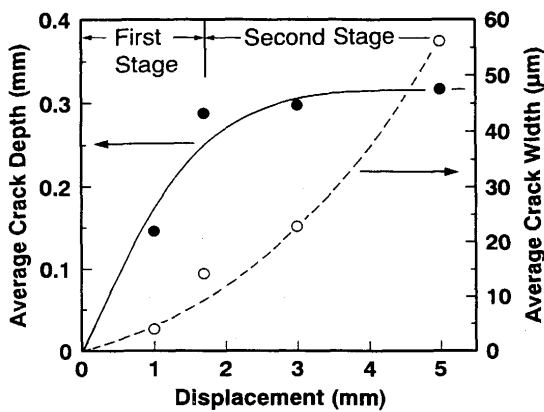


Fig. 8. Change of crack depth and width by displacement in steels with 1.0%Cu.

侵入が認められた。この液体Cuの侵入は、変形前に較べて明らかに深く侵入していることから、変形中にCuが粒界に侵入したものと考えられる。

さらに、第2ステージにあたる変位量3 mm (Fig. 9 (c))では、液体Cuは割れの先端部には存在せず、割れ中に部分的に残存するのみである。

## 4. 考察

### 4・1 炭素鋼の高温酸化におけるCu析出機構

まず、加熱温度1100 $^{\circ}$ Cと1300 $^{\circ}$ Cの場合について検討する。Fig.10に、Feの共存下におけるFeO-SiO<sub>2</sub>系状態図<sup>10)</sup>を示す。図中●で表した粒界部の組成が、FeOの液相線とほぼ一致していることより、1300 $^{\circ}$ Cで生成したSi濃度の高い粒界部は液体である。一方、1177 $^{\circ}$ Cの共晶点以下では、FeOと2FeO・

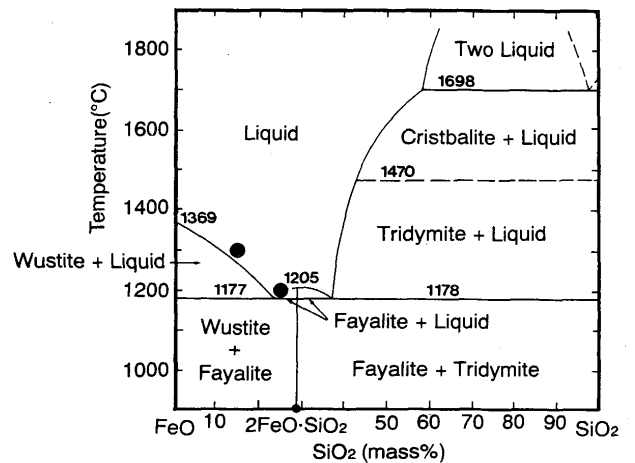


Fig. 10. Phase diagram of FeO-SiO<sub>2</sub> system, in which ● shows compositions of Si rich boundary phase analyzed by EPMA.

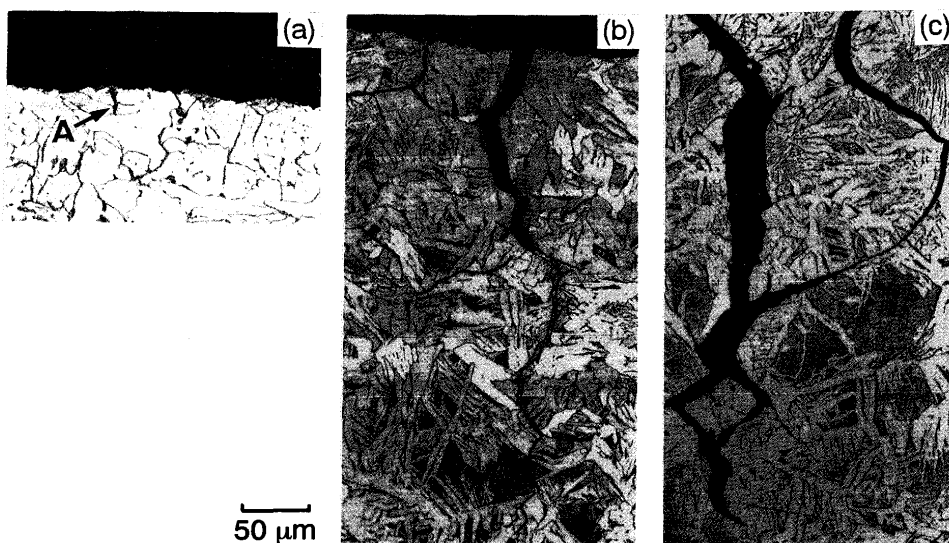


Fig. 9. Change of liquid Cu penetration and crack morphology by displacement. (a) 0mm (before deformation), (b) 1mm, (c) 3mm

SiO<sub>2</sub>が安定であるから、1100°Cでのポーラスな層は、FeOと2FeO・SiO<sub>2</sub>の混合層<sup>11)</sup>であり、固体である。

スケールが液体か固体かにより、Cuの析出挙動はFig.11に示すように変化する。1300°Cでは、step 1で液体CuがFe/スケール界面に析出するものの、その後のスケール生成とともにない、液体である粒界部に取り込まれる (step 2)。これに対して、スケールが固体である1100°CではFe/スケール界面に析出し続ける。

Cuがスケール中に取り込まれるか否かは、液体Cuとスケールとの界面エネルギーに依存すると考えられる。すなわち、 $\gamma_{Cu-scale}$ が小さければCuはスケール中に取り込まれ、 $\gamma_{Cu-scale}$ が大きい場合にはFeとの接触状態を保つ (Fig.12)。ここで、 $\gamma_{Cu-scale}$ の測定値は見当たらないが、液体Feと酸化物スラグとの界面エネルギーは、酸化物が液体である場合には約1000mJ/m<sup>2</sup>であり、酸化物が固体である場合の約2000mJ/m<sup>2</sup>に比べて小さい<sup>12)</sup>。この液体Fe-酸化物系との類似より、1300°CでCuがSi濃度の高い粒界部に取り込まれるのは、スケールが液体となることで、 $\gamma_{Cu-scale}$ が小さくなるからで

あると解釈できる。

Fig. 7でSi濃度の低下とともに脆化温度範囲が高温側に広がっているが、これはSi濃度が小さいとSi液相粒界部の生成量が少なくなり、すべての液体Cuをスケール中に取り込まないためと考えられる。したがって、0.01%Siでは割れの消失する温度1350°Cが、FeOの融点1369°C (Fig.10)と半定量的に一致している。

また、1000°CではFig.10に示すように、Fe/スケール界面に析出した固体Cuが、その後FeO+2FeO・SiO<sub>2</sub>層中に取り込まれる。これは、1000°CではCuが固体となることにより、CuとFe間の界面エネルギーが1100°Cに比べて大きくなるからと考えられる。固体Cuと固体Fe間の界面エネルギーに関する測定は見当たらないので、Feの固液界面エネルギーと固体/固体間の粒界エネルギーを比較する。Feの固液界面エネルギーは約50~200mJ/m<sup>2</sup><sup>13)</sup>であるのに対して、粒界エネルギーは600mJ/m<sup>2</sup><sup>14)</sup>にも達する。したがって、Fig.12に示すように、Cuが液体となる1100°Cでは $\gamma_{Fe-cu}$ が小さいためにCuがFeに接触して析出する。一方、1000°Cでスケール中に取り込まれるのは、Cuが固体であるために $\gamma_{Fe-cu}$ が大きいからと考えられる。

4・2 液体Cuの粒界侵入メカニズム

3・2で述べたように、第1ステージでは液体Cuが割れ先端に存在するのに対し、第2ステージでは存在しない。したがって、Cu脆化の支配的要因である割れの深さ方向への進展は、第1ステージにおける液体のCu粒界侵入によるものである。そこで、第1ステージにおける液体Cuの粒界侵入と割れ発生メカニズムを、液体金属脆性の理論<sup>15)</sup>から検討する。

Fig.13は第1ステージにおける割れ進展のメカニズムの模式図である。一般に粒界破壊において、クラック開口に必要な界面エネルギーは、一般に割れ断面の表面エネルギーからもとの粒界の界面エネルギーを差し引いたもので与えられる。すなわち、

$$\gamma^*_s = 2\gamma_s - \gamma_b \dots\dots\dots (1)$$

ここで、高温での $\gamma_{Fe}$ の物性値、 $\gamma_s = 2000 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ <sup>16)</sup>、

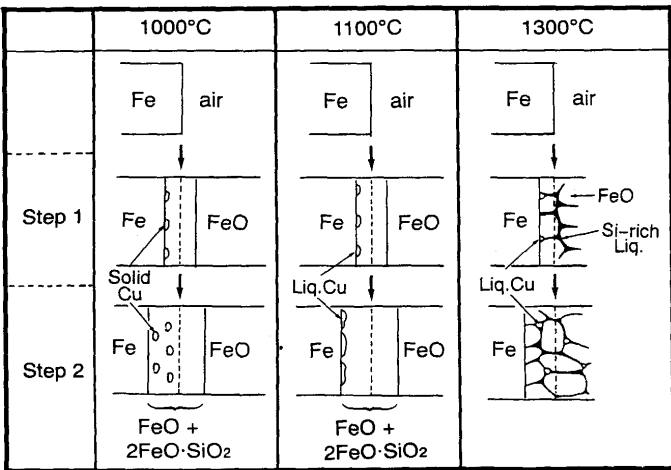


Fig. 11. Copper precipitation mechanism during oxidation of steel.

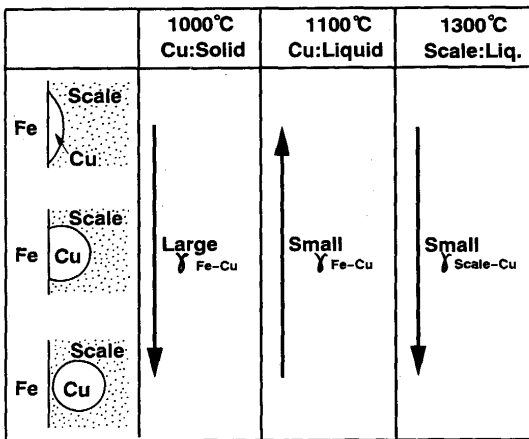


Fig. 12. Influence of interfacial energy on copper precipitation during oxidation of steel.

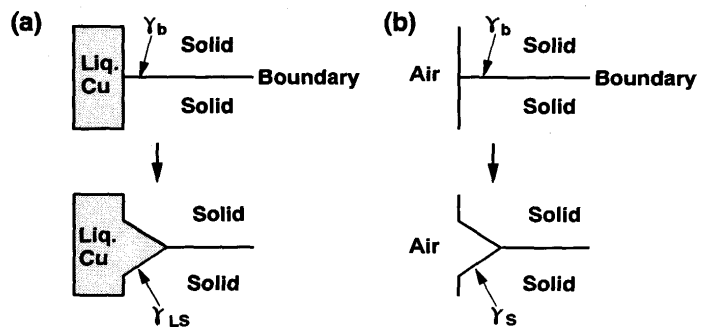


Fig. 13. Change of interfacial energy by crack formation, with (a) or without (b) liquid Cu penetration.

$\gamma_b = 600 \text{ (mJ/m}^2\text{)}^{14}$ を(1)に代入すると、

$$\gamma^*_{s'} = 2 \times 2000 - 600 = 3400 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$$

となる。

一方、Feとのぬれ性のよい液体Cuが粒界に侵入する場合には、破壊後の表面エネルギーがFe/Cu間の界面エネルギーに置き換わる。したがって、

$$\gamma^*_{LS} = 2\gamma_{LS} - \gamma_b \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで

$$2\gamma_{LS} \cos(\phi/2) = \gamma_b \dots\dots\dots (3)$$

を用い(2)を変形すると、

$$\begin{aligned} \gamma^*_{LS} &= \gamma_b (1/\cos(\phi/2) - 1) \\ &= 600(1/\cos(\phi/2) - 1) \text{ (mJ/m}^2\text{)} \end{aligned}$$

Salter<sup>17)</sup>によれば、液体Cu/ $\gamma$ Fe間の $\phi$ は0~10°と非常に小さい。これより、クラック開口に要する界面エネルギーは $\gamma^*_{LS} < 2 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ となり、通常の粒界破壊の場合( $\gamma^*_{s'} = 3400 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ )に較べてはるかに小さい。そのため、第1ステージではFeとのぬれ性のよい液体Cuが粒界に侵入し、それによって、わずかなエネルギーで容易に割れが進展すると考えられる。

それに対して、第2ステージで割れが深さ方向に進展しないのは、液体Cuが割れ先端に存在しないからである。これは、第1ステージにおいてFeとの界面エネルギーが小さい液体Cuが、割れ破面をぬらすのに消費され枯渇するからと考えられる。したがって、表面に析出したCuの析出量が、第1ステージにおけるCuの侵入深さ、すなわち割れの深さを決定する。

## 5. 結言

炭素鋼のCuによる脆化を定量的に評価する実験手法を確立し、以下の点を明確にした。

(1) 割れは、1050°C以上で発生するが、脆化温度の上限はCu濃度の増加とともに高温側に広がる。

(2) 割れが高温で抑制されるのは、FeOと2FeO・SiO<sub>2</sub>の共晶点以上でスケール中にSi濃度の高い液相が生成し、これに液体Cuが取り込まれるからである。これは、スケールが液

体化することにより、スケール/液体Cu間の界面エネルギーが低下したためと考えられる。

(3) 鋼中Si濃度が小さいほど、脆化温度範囲は高温側に広がる。これは、前述のSi濃度の高い液相の生成量が小さくなるからである。

(4) 割れの成長は、深さ方向への進展が顕著な第1ステージと、割れが幅方向へ開口する第2ステージに分けることができる。

(5) 第1ステージでは、液体Cuが割れ先端に明瞭に侵入している。一方、第2ステージでは、液体Cuは割れ先端に存在しない。

(6) Cu脆化の支配的な要因は、第1ステージにおける液体Cuの粒界侵入であり、これは液体CuとFe間の界面エネルギーが著しく小さいことに起因している。

## 記号

- $\gamma_{\text{Fe-scale}}$  : Fe/スケール間の界面エネルギー
- $\gamma_{\text{Cu-scale}}$  : Cu/スケール間の界面エネルギー
- $\gamma_{\text{Fe-Cu}}$  : Fe/Cu間の界面エネルギー
- $\gamma^*_{s'}$  : クラック開口に必要な界面エネルギー (粒界破壊)
- $\gamma_s$  : 表面エネルギー
- $\gamma_b$  : 粒界エネルギー
- $\gamma^*_{LS}$  : クラック開口に要する界面エネルギー (液体金属の侵入をともなう破壊)
- $\gamma_{LS}$  : 液体金属と固体金属間の界面エネルギー
- $\phi$  : 2面角

## 文 献

- 1) D.A.Melford : JISI, **200** (1962), p.290
- 2) A.Nicholson and J.D.Murray : JISI, **203** (1965), p.1007
- 3) K.Born : Stahl und Eisen, **73** (1953), p.1268
- 4) 大竹 正, 石崎敬三, 江口直記 : 日本金属学会誌, **21** (1957), p.640
- 5) F.Nehl : Stahl und Eisen, **53** (1933), p.773
- 6) A.R.Cox and J.M.Winn : JISI, **203** (1965), p.175
- 7) P.J.Lewis : Ironmaking and Steelmaking, **20** (1993), p.126
- 8) M.Wolf : Trans. ISIJ, **24** (1984), p.351
- 9) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕 : 鉄と鋼, **65** (1979), p.2038
- 10) A.Muan and E.F.Osborn : 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, (1971), p.62 [技報堂]
- 11) 例えば, P.Kofstad : Oxidation of metals, (1966), p.282 [John Wiley & Sons]
- 12) A.W.Cramb and I.Jimbo : I&SM, (1989), p.43
- 13) 例えば, 小野隆浩, 梅田高照, 木村康夫 : 日本学術振興会製鋼第19委員会, 凝固現象協議会, 19委-10403, 凝固-313, (1982)
- 14) E.D.Hondros : Proc.Roy.Soc., **A286** (1965), p.479
- 15) C.S.Smith : Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **175** (1948), p.15
- 16) J.Friedel : Dislocations, (1964), p.326 [Pergamon Press]
- 17) W.J.M.Salter : JISI, **204** (1966), p.478