ひびわれ疵防止に関する研究（第2報） 酸化による鋼材表面組織の変化とひびわれ疵発生機構*

大竹 正** 石崎 敬三** 江口 直記**

Tadashi Ohtake, Keizo Ishizaki and Naoki Eguchi: Causes and Prevention of Surface Fissures on Hot-worked Steel Products (2nd Report). Microscopic examination of the enriched surface layers caused by oxidization of steels and the mechanism of surface fissures. The enriched layers formed on the surface of steel due to oxidization while heating and the cracks on the samples by hot-bending were examined microscopically, and the mechanism of the formation of surface fissures was investigated. The results obtained were as follows: (1) When commercial steels are heated in oxidizing atmosphere, the tramp elements in steel, such as Cu, Sn and As are steadily enriched on the surface of steel with the increase of scaling. These elements are usually dissolved in the steel matrix so long as the degree of enrichment is comparatively low, but as the enrichment is further developed, a non-ferrous liquid phase appears. It is noticed that the non-ferrous liquid phase is never found penetrating deeply into the matrix during the heating. (2) The scaling loss of samples necessary for non-ferrous liquid phase to be produced decreases as the amounts of Cu, Sn and As in steel are increased and the heating temperature is lowered, and the amount of the liquid to be eventually

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所

* 1954年10月本会新居浜大会に発表

produced increases with the increase of scales. (3) The scaling loss of samples necessary for non-ferrous liquid phase to be produced agrees exactly with the critical scaling loss for forming surface fissures mentioned in the 1st report, and the crack severity is proportional to the amount of the liquid. (4) The surface fissure is considered to be a kind of stress-corrosion crack brought about when external stress is applied to a steel sample with non-ferrous liquid phase existing on the surface. (5) The enriched phases, when not accompanying non-ferrous liquid, do not cause the usual fissures.

(Received July 6, 1957)

I. 結 言

鋼の熱間加工時に発生するひびわれ疵は加熱に際しスケール化しない Cu その他が地質表面に富化することに起因するというのが今日までの定説である。しかし富化元素による鋼材の脆化機構については必ずしも意見は一致しておらず、またその金相学的性状も明白でない。発生機構の一つの富化元素または合金が加熱中に結晶粒界に拡散し、加工時の作用応力で粒界が破断するという説は支持者が多く、粒界に存在する富化元素としては富 Cu、富 Fe 固溶体⁽¹⁾あるいは Cu、Sn に富む非鉄融液が観察されている。特に Born⁽²⁾ は Cu の融点以下の温度での脆性は Sn に富む低融合金の侵入で起ると考えている。しかし粒界拡散の速度は高温になるにつれ粒内拡散速度に近づくことが示され⁽³⁾ており、加熱中の粒界侵入が割れの深さを規定するかどうかは疑問である。

Nehl は高 Cu (0.5% Cu 以上) 鋼では⁽⁴⁾富化 Cu は融液でひびわれはこれによるはんだ脆性⁽⁵⁾としたが、低 Cu (0.5% Cu 以下) 鋼では⁽⁶⁾割れは低温で大で温度が高くなると減少し、はんだ脆性の特徴と異なってくることから、割れは富化せる固体 Cu の触媒作用によるガス脆性で起るとし高 Cu 鋼の場合と区別した。すなわち前者では粒界侵入は必要でないが後者では触媒作用による解離酸素に基づく粒界の脆化が割れの原因であると考えた。しかしひびわれの加熱温度による消長はこれをスケール生成量を介してみれば前報の如く Cu, Sn % の多少による不連続性は認められない。

よつて本報では前報の実験結果と表面富化組織を関連せしめ、特に脆化の原因と考えられる富化元素の性状および加熱中の富化元素の粒界拡散に注意を払い、これらと疵組織の関係を明白にし、ひびわれ疵発生機構について考察した。

II. 実 験 結 果

1. 試料および実験方法

組織の観察を行つた試料は前報で述べた熱間折曲げ実験に供したものが主体で、これらの多くは加熱、折曲げ後直ちに水焼入れし冷却時に起る富化組織の拡散による変化を

防いである。観察面は折曲げ面と交わる切断面で、研磨は角をおとさぬよう充分注意して行つた。腐蝕は 5% Nital または Stead 氏液を主に用いた*。

2. 酸化鋼材およびその熱間加工後の表面組織

まず一般的な組織について概説し、便宜上これに名称を附しておく。

(1) Subscale

Photo. 1, 2 に代表例として α' , γ' 相内に存する subscale を示す。いずれも (Fe, Mn)O と silicate の混合組織で、高い加熱温度で比較的遅い酸化速度の場合にはこれに sulphide が伴い易い。

(2) 非鉄合金融液

Etched with staeds, reagent $\times 400$

Photo. 1 Enriched surface layer of C1 steel (0.21% Cu, 0.03% Sn), water-quenched, after 1200° $\times 20$ min in S. A. G. atmosphere.

Etched with 5% Nital $\times 110$

Photo. 2 Enriched surface layer of hot-bent E3 steel (0.63% As, 0.28% Cu), air-cooled, after 1300° $\times 1$ hr in S. A. G. atmosphere.

(1) 小平：八幡製鉄所技研報告, (1927) 自発 1 号。

(2) Born: Stahl u. Eisen, 73(1953), 1268.

(3) R. S. Burns: Metal Treatment and Drop Forging, Dec. (1951), 531, 大竹, 吉田: 未発表

(4) F. Nehl: Stahl u. Eisen, 53(1933), 773.

(5) Schottky, Schichtel, Stoll: Arch. Eisenhütt., (1930/31), 541.

(6) F. Nehl: Stahl u. Eisen, 58(1938), 779.

* 写真の説明に用いた色調はアンダーラインを附して区別している。

加熱中にスケールの内側に接し不純元素の富化に基づく非鉄合金の融液相が生ずる場合がある。Photo.1 のスケールと白色の γ' 相に挟まれた組織、Photo.3 の外層の組織がこれで、Photo.3 には融液より晶出した α -Feが濃淡の縞を有する暗灰色の相として現われ、その周囲に白灰色の Sn 合金相がある。またところどころに不定形の組織が認められるが、これは Sn とその他の共晶である。Photo.4 は $\text{Fe}_2\text{As}^{(7)}$ 共晶を示し、二三の暗色の相は FeO である。

solidified
non-ferrous
alloy
(M phase)

Etched with stead's reagent $\times 1183$

Photo.3 Microstructure of solidified non-ferrous melt produced on C 3 steel (0.20 % Cu 0.23 % Sn), water-quenched, after $1300^\circ \times 30$ min in S.A.G. atmosphere. Primary phase (dark grey); α -Fe dissolved Sn, Secondary phase (grey); non-ferrous alloy (probably Sn alloy), Formless phase (dark); eutectic contained Sn alloy.

eutectic
(Fe_2As - αFe)

$\times 600$

Etched with 5 % Nital and then Ferricyanide solution (Murakami's reagent)

Photo.4 Eutectic structure produced by enrichment of As on E3 steel, water-quenched, after $1300^\circ \times 30$ min in S.A.G. atmosphere.

Cu 合金相は一般に黄色粒状に存在する。これらの凝固組織を M 組織と名付ける。これと同様な組織が熱間折曲げ後の鋼基地に侵入して認められる場合があり (Photo. 2), これを侵入 M 組織と名づける。なお Photo.2 では侵入 M 組織は M 組織と連絡しているのが明瞭に認められる。

(3) α' 相および γ' 相

Sn, As はともに少量で γ ループを形成せしめる元素で

ある。従つてこれらがある限度以上富化すると加熱中に表面に α -Fe が形成され、これと γ -Fe との境界は明瞭な直線で区画される。

腐蝕特性は α' 相と同様であるが、もとの γ -Fe との間に明瞭な輪廓がない場合がある。これは恐らく Sn または As の富化が少なかつたかあるいは Cu の富化割合が大で α -Fe が形成されなかつた場合で、不純元素を固溶した γ -Fe と考えられこの意味でこの組織を γ' 相と称する。

(4) α および γ structure

Photo.5 の α' 相に接した素地組織にはその境界のところどころからフェライト粒界と一致してない浮上つた短い粒界が侵入している。これは恐らく加熱温度での γ -Fe 粒界で、加熱中の不純元素の粒界拡散により生じたもので、組織的には Whiteley⁽⁸⁾が名づけた γ -structure である。

α' phase

$\leftarrow \gamma$ -and α -structure

Etched with 5 % Nital $\times 400$

Photo.5 α' phase produced by enrichment of Sn and As on E1 steel (0.28 % Cu, 0.03 % Sn, 0.12 % As), air-cooled, after $1000^\circ \times 24$ hr in S.A.G. atmosphere.

この他フェライト粒界に沿つた同様な組織があり、これは α -structure である。従来の文献では α , γ -structure と侵入 M 組織, α' あるいは γ' 相との区別が明瞭でないものが多い。

3. 加熱および折曲げ試料の表面組織におよぼす各種元素の影響

(1) Cu および Sn の影響

A, B, C 鋼を S.A.G. 雰囲気中で $1000 \sim 1300^\circ$ の各温度で加熱し、熱間折曲げ後または加熱後直ちに水焼入れし M 組織, α' , γ' 相の消長を調べた。その結果を纏めて Table 1 に示す。表の如く一般に $1000 \sim 1100^\circ$ では α' 相, 1200° 以上では γ' 相が形成されついで M 組織を生ずる。一般に M 組織生成に要するスケール生成量は Cu, Sn が少いほど、加熱温度が高いほど大となる。 α' 相は比較的低温で長時間加熱したとき顕著に発達し、Sn % が多いほど相の生成厚みは大である。また α' , γ' 相とも加熱温度が高くなると相の厚みを減ずる。

折曲げ面に現われる割れは M 組織を生じない場合はスケールの粒界侵入部が開口した程度で極めて浅く、 α' また

(8) Whiteley : J. Iron Steel Inst., 129(1935), 181.

(7) 沢村, 盛, 高田 : 鉄と鋼, 38(1952)No.8, 31.

Table 1 Relation between the occurrence of M-phase[†] and the heating conditions.

Heating temperature (°C)				1000				1100				1200				1300				
Heating time (hr)				2	4	9	24	1	2	4	6	1/12	1/6	1/2	1	2	1/6	1/2	1	2
Scaling loss *(%)				11	18	25	38	15	20	25	33	7.5	10	19	26	33	16	22	34	48
Steel	Cu(%)			Sn(%)																
A	1	0.1	0.01	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	2		0.11	×	×	○ α'	○ α'	×	○ α'	○ α'	○ α'	×	×	×	○ γ'	○ γ'	×	×	×	×
	3		0.20	×	×	○ α'	○ α'		○ α'	○ α'	○ α'	×	×	○ α'	○ α'	○ α'	×	○ γ'	○ γ'	○ γ'
B	1	0.2	0.03	×	×	×	○ α'	×	○ α'	○ α'	○ α'	×	○ γ'	○ γ'	○ γ'	○ γ'	×	×	○ γ'	
	2		0.13	×	×	×	○ α'	○ α'	○ α'	○ α'	○ α'		○ γ'	○ γ'	○ γ'	×	×	○ γ'	○ γ'	
	3		0.23	×	○ α'	○ α'	○ α'	○ α'	○ α'	○ α'	○ α'	○ γ'	○ γ'	○ γ'	○ γ'	×	○ γ'	○ γ'	○ γ'	

* Approximate scaling loss of sample corresponded to heating time. †: Following classifications are done according to the quantity of M-phase occurred. ×: Not observed. ○: Trace. ○: Small. ◎: Moderate. ◎: Large.

Etched with 5 % Nital ×110
Photo. 6 Microstructure of surface fissures occurred in hot-bent C3 steel, water-quenched, after 1200°×2 hr in S.A.G. atmosphere.

は γ' 相のみの富化組織も深い割れとならない。

M 組織の生成をみた試料には折曲げると太く尖端が比較的鋭い典型的なひびわれを生じ、割れ周辺には侵入 M 組織を伴っている。Photo.

6はC3鋼を

1200°で加熱後折曲げ場合の割れを示し、割れは開口したものと侵入 M 組織で満され、見掛上開口してないものがあるが両者に本質的な差はない。

(2) As, Ni および S の影響

As % が増加すると α' 相は著しく増大し加熱温度が高くなつても γ' 相は生じない。また M 組織は Fe_2As 共晶と含 As α -Fe からなり Cu 合金相は現われ難い。

0.28 % Cu に対し 0.2 % Ni では組織上の差は殆んどないが、0.48 % Ni では M 組織は著しく減少し 1200°以上では生成しない。

0.12 % S 鋼では FeS を伴う subscale が生じ、 α' 相は生じ難く γ' 相が形成され、また M 組織は低 S 鋼より少い。

(3) 折曲げ温度を加熱温度より低めた場合のひびわれ疵と組織との関係

M 組織は加熱温度では固体鉄と平衡する融液相であるから温度が低下すると順次高融点の相を晶出し凝固する。そこでこの融液相の状態の変化が疵発生にどのように影響

Fig. 1 Influence of hot bent temperatures on the surface fissures of various steels after 1200°×105 min in S.A.G. atmosphere.

をするか調べた。

P, A2, B2, D2, E2 鋼を S.W.G. 雰囲気中で 1200°×105 min 加熱後 1200°~700° の間の各温度に冷却して折曲げた。ひびわれは Fig. 1 の如く 1000°以下で急激に小さくなり、減少割合が大きくなる温度は Cu, Sn, As の多い鋼ほど低温になり、

また 800°以下では疵は軽微で 700°では殆んど発生しない。

Photo. 7 は E2 鋼の割れを示し折曲げ温度が低くなると、M 組織の初晶鉄相は凝固するため侵入 M 組織は順次 Fe_2As 共晶に富むものになり、800°では殆んど共晶のみからなり、700°ではフェライト粒界に沿う浅い割れ周辺に極微量の共晶が認められるに過ぎぬ。

III. 実験結果の考察

実験結果を総括しひびわれ疵の発生機構を考察する。

1. Subscale および加熱時のスケールの粒界侵入 scale の粒界侵入がひびわれの原因と説く者もあるが、スケールの粒界侵入によるわれは浅く疵の尖端は鈍角であ

7-a Hot-bent temperature 1200°

×400
800°

7-b Hot bent temperature
Etched with 5 % Nital and then fer-
ricyanide solution (Murakami's re-
agent)

Photo. 7 Microstructure of surface
fissures occurred in hot-bent E2
steel (0.28 % Cu, 0.33 % As),
water-quenched, after 1200°×
105 min in S. A. G. atmosphere.

組織の生成に比例し疵が増大することを示す。また割れに伴う侵入 M 組織はスケール直下の M 組織と本質上の差はなく、侵入 M 組織従つて割れは折曲げと同時に M 組織が素地内に侵入して生じたものと考えられる。なお M 組織は素地の鉄とは平衡状態にないから侵入してこれと接すれ

る。

2. α' およ び γ' 相

α' 相は脆く多数の小亀裂を発生するが、われは素地との境界で止り素地まで割れることはない。また γ' 相には顕著な脆性は認められない。このことは γ -Fe 粒界に富化元素が拡散侵入しても脆化の原因とならぬことを意味する。

3. M 組織

Table 1 は M 組織の生成時期が第 1 報の限界スケール生成量と極めて良く一致し、また M 組

ば鉄を溶かし、また融液中の不純元素は素地中に拡散する。この拡散反応はきわめて速く折曲げ後空冷したものでは侵入 M 組織の輪廓は相当変化し、徐冷したものでは γ structure 程度の組織になることもある。

4. ひびわれ疵の発生機構

上記観察結果は、鋼材のひびわれ疵は Cu, Sn, As などの不純元素が選択酸化のため鋼材表面に富化して生ずる非鉄合金融液に起因し、 α' 相や γ' 相あるいは α, γ structure などひびわれの原因にならぬことを示している。

鋼材を Fe に溶解度を有する融液の接触状態で加工すると、容易に破断することは Schottky らが実験的に示しているが⁽⁶⁾、ひびわれはこれと同一の現象であり、鋼を非鉄融液の存在状態で加工すると作用応力により粒界から容易に破断し、融液は粒界に沿つて侵入し、破断は融液が割れの尖端に存在する限り次々に進行するのである。すなわち割れは非鉄融液による一種の応力腐蝕割れであり、その程度は主として融液量の多少で決まる。このことは非鉄融液の化学的エネルギーは鋼内部の鉄と平衡になくこれを溶解する能力があり、このため疵の生長につれ内部に侵入した融液は疵の尖端で加工による機械的エネルギーと協同し粒界を破断させるが、融液は疵内壁の鉄と反応し順次化学的エネルギーを失うから、遂にはある深さで疵の発生はやむと考えるのである。このような考え方はひびわれの発生に限界スケール生成量が必要であつたり、疵の程度がスケール生成量に依存する理由などをうまく説明できる。

IV. 結 論

鋼材加熱時の酸化に伴う表面組織の変化と熱間折曲げにより発生したひびわれ周辺の組織を比較し、ひびわれ疵発生機構を考察した。主な結果は概要にのべた通りで、ひびわれは鉄の撰択的酸化にもとずき鋼地質表面に非鉄合金融液が析出し、この状態で加工時の作用応力が効くと鋼粒界から破断するため発生し、非鉄融液が存在しない富化組織ではひびわれは生じないことがわかつた。