鋼材の加熱条件と tramp elements の表面富化*

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 (3rd Report). On the Enrichment of Tramp Elements on the Surface Layers of Steel by Oxidization while Heating.

The distribution of tramp elements in the enriched layer and the scales produced by oxidization while heating was minutely investigated by spectrographic and chemical analyses. The results obtained were as follows:- (1) When steel is heated in oxidizing atmosphere, Cu, Sn, Ni, As and S contained in steel are enriched on the surface of steel. (2) A linear relationship is observed to exist between the depth from the surface of steel and the logarithm of the concentration of each enriched element contained in the layer. (3) In the case the scaling loss of steel is constant, the surface concentration of enriched Cu and Sn is decreased while that of S is increased with rising heating temperature, and the surface enrichment of each element is also affected by the oxidizing velocity and the coexisting elements. (4) The diffusion constants of Cu and Sn in steel are determined by measurement of the enriched depth at various temperatures, and the following were the values obtained:

$$D_{Cu} = 12700 \exp(-48700/RT) \text{ cm}^2/\text{day}$$

$$D_{Sn} = 4570 \exp(-45600/RT) \text{ cm}^2/\text{day}$$

(5) The concentrations of Cu and Sn in scales are less than those in the steel matrix, and usually depend on the degree of scaling loss.

(Received August 15, 1958)

** 八幡製鉄所技術研究所

* 1954年10月 本会新居浜大会に発表：鋼材のひびわれ
疵防止に関する研究（第3報）

I. 緒 言

第2報⁽¹⁾ではひびわれ疵は酸化により鋼表面に非鉄合金融液が析出することに起因することを述べた。

本報では非鉄合金融液の析出を規定する鋼中の Cu, Sn, As, Ni などの tramp element の表面富化が温度、時間、雰囲気などの加熱条件によりどう変化するかを表面薄層乃至はスケールの化学分析により調べ、表面富化の機構を明らかにした。

II. 実験試料および実験方法

実験試料は第1報⁽²⁾に示したものと同一で、4種類の雰囲気中で 1000~1300° の各温度で種々な時間加熱後空冷し、次に述べる方法で試料表面の分析を行った。

1. 分光分析

10 mmφ×25 mm に精仕上した試料を用い加熱後表面のスケールを機械的に剥離し、まず表面の Cu, Sn, Ni の分光分析を行い⁽³⁾、次いでエメリーペーパーで約 0.05 mm 宛丁寧に研磨しその都度表面を分光分析し約 0.3 mm 深さまで繰返した。

2. 化学分析

12 mmφ または 14 mmφ 丸棒を用い、表面のスケールを剥離後、小型精密旋盤にかけ細目ヤスリで表面から直径で約 0.1 mm 宛丁寧に研削し約 0.15 mm 深さまでに 4 回分析

Fig.1 Distribution of tramp elements in enriched surface layer on steels heated 1200°×4 hr in W.G. atmosphere

試料を採取した。

また剥離したスケールはそのまゝまたはこれを内外2層に分け Fe を含め上記 tramp elements の分析を行った。

III. 実験結果

1. 鋼材中の tramp elements の表面富化

まず tramp elements の種類による富化程度を調べた。A, B, C 鋼を W.G. 雰囲気中 1200°×4 hr 加熱後 II-2 法で分析した。この際のスケール生成量は平均 25 % である。結果の一例を Fig.1 に示す。図で横軸は各研削層の中心までの深さである。

いま各 tramp element の鋼中含有量を $P_o(\%)$ 、富化後の表面から y mm 深さの濃度を $P(\%)$ 、鋼表面の濃度を $P_m(\%)$ とすれば鋼中の Cu, Sn, As, Ni, S はいずれも表面に富化し P_m は最大となり、 $\log P$ と y の間にはほぼ直線の関係がある。またこの直線と P_o との交点から富化深度が判る。

各元素の富化率 P/P_o を Fig.2 に示す。図から富化率はいずれも P_o の大小による影響を殆んど受けぬが、共存する他の元素の影響を受ける場合があり、Cu, Sn のそれはそれぞれ共存 Sn, Cu により増大することが判る。

また各元素の関係直線が最外表面と交わる点、最大富化率(P_m/P_o)は Cu, Sn, Ni では同程度で As はこれより大きく、S は測定値不足で明確でないがかなり大きいようで

Fig.2 Relation between the degrees of enrichment (P/P_o) and the depth from steel surface.

(1200°×4 hr in W.G. atmosphere)

ある。一方、スケール中の Cu/Fe, Sn/Fe (%) (以下 P_s (Cu), P_s (Sn) ……と示す) はスケール外層に多く内層に少い。 P_s (Ni), P_s (S) はこれとは逆に内層に多い。 P_s (As) はない。外層の P_s (Cu), P_s (Sn) が P_o (Cu), P_o (Sn) より大きい場合もあるが外層の構成割合は少いからスケール全体で見れば P_s (Cu), P_s (Sn) は常に P_o (Cu), P_o (Sn) より少い。

2. 表面富化に及ぼす加熱条件の影響

(1) 加熱温度の影響

(1) 大竹, 石崎, 江口: 本誌, 21(1957), 640.

(2) 大竹, 石崎, 江口: 本誌, 21(1957), 536.

(3) 武井: 本誌, 19(1995), 306; 21(1957), 117 (火花放電痕跡の深さは 0.02 mm, 断続弧光放電では 0.01 mm である)

B 鋼を W.S.G. 雰囲気中でスケール生成量がほぼ等しくなるような次の加熱条件, すなわち $1000^{\circ}\times 24\text{ hr}$ (40%), $1100^{\circ}\times 6\text{ hr}$ (32%), $1200^{\circ}\times 2\text{ hr}$ (32%), $1300^{\circ}\times 1\text{ hr}$ (32%), にそれぞれ加熱(カッコ内はスケール生成量を示す) 空冷後 II-2 法で Cu, Sn を分析した。Fig.3 は P_m/P_o の加熱温度による変化を示し, いずれも温度が高くなると減少する。Fig.4 は Cu の富化率の鋼表面から

Fig. 3 Relation between the degree of enrichment (P_m/P_o) and heating temperature. (W.S.G. atmosphere)

Fig.4 Influence of heating temperatures and times on the enriched depth. (W.S.G. atmosphere)

の変化状況を示すが, 富化深度は加熱時間の相違にもかかわらず温度により大差ない。これは温度が高くなるとこれら元素の内部拡散が早くなることを示すものと考えられる。

(2) 加熱時間の影響

P 鋼を W.G. 雰囲気中で $1100^{\circ}\times 30\sim 150\text{ min}$ 加熱し空冷後 II-2 法で Cu 分析した。Fig.5 にその結果を示し, 加熱時間が増加すると P_m は増大した 富化深度も大となる。

(3) A スケール 生成速度の影響

P 鋼を水蒸気添加量をかえた W.G. 雰囲気中で $1100^{\circ}\times 2\text{ hr}$ 加熱空冷後 II-2 法で Cu 分析した。スケール生成速度は水蒸気添加量と共に増大し 32% 添加で極大となり, 41% 添加ではかえって減少した。Fig.6 は実験結果で, P_m は生成速度と同様な消長を示すが富化深度はこれ逆の関係を示した。このことは富化がスケール生成速度

の影響を受け, スケール生成量が早いとひびわれが生じ易いことを裏づけるものと解される。

Fig.5 Influence of heating time on the enrichment of Cu. (Sample; P steel, temperature; 1100° , W. G. atmosphere)

Fig.6 Influence of oxidizing velocities on the enrichment of Cu. (Sample; P steel, heating condition; $1100^{\circ}\times 2\text{ hr}$, W.G. atmosphere containing various contents of steam)

の結果 $(P_m/P_o)_{Cu}$ は $P_o(Sn)$ の増加と共に増大し, 増加割合は低 Cu 鋼ほど大きいことが判つた。 $P_o(Ni)$ の増加は $(P_m/P_o)_{Cu}$ を $1000\sim 1100^{\circ}$ ではやゝ増加させ, $1200\sim 1300^{\circ}$ ではかなり減少させた。また $P_o(As)$ の増加は常に $(P_m/P_o)_{Cu}$ を減少させ富化深度を大とした。また富化曲線は α' 相形成部で不連続を示した。 $P_o(S)$ の増加により $(P_m/P_o)_{Cu}$ は 1000° では著しく減少するが $1100\sim 1300^{\circ}$ ではその減少はわずかである。

3. スケール中の各元素の分布

(1) P_s に及ぼす各元素の影響

地質表面の分析を行つた試料及び第 1 報の熱間折曲げ実験試料のスケールを分析した。その結果 $P_s(Cu)$ は $P_o(Cu)$ と共に比例的に増大し, $P_o(Sn)$ と共に逆に減少する。また $P_o(Ni)$ の増加と共に $1000\sim 1100^{\circ}$ では減少するが 1300° では著しく増大する。また $P_o(As)$ の増加と共にかなり減少する。これを 2-(4) で述べた Cu の富化と比較するに $P_s(Cu)$ を増大させる元素は必ずしも $(P_m/$

$P_o(Cu)$ を減少せしめるとは限らずむしろ $P_s(Cu)$ は $P_m(Cu)$ と比例的関係があるように思われる。

$P_s(Sn)$ は $P_o(Sn)$ と共にまた加熱温度が高くなると共に増大し、 $P_o(Cu)$ の影響は殆んどない。

$P_s(Ni)$ は $P_o(Ni)$ と共に増大し 1300° では特に大となる。

また $P_s(Cu)/P_s(Sn)$ は $P_o(Cu)/P_o(Sn)$ よりやゝ大で、 $P_s(Cu)/P_s(Ni)$ は $P_o(Cu)/P_o(Ni)$ に比し $P_s(Ni)$ が大になるとかなり小さくなる。

(2) P_s に及ぼすスケール生成量の影響

A~F 鋼を W.S.G. 雰囲気中 1000~1300° で時間を変えて加熱後スケール分析を行った。

Fig. 7 は $P_s(Cu)$ とスケール生成量の関係の一例を示し、 $P_s(Cu)$ は加熱温度の相違にもかかわらずほぼ同一曲線上にのる。すなわち、 $P_s(Cu)$ はスケール生成量が小さいときは極めて少いがこの値が約 10 % からほぼ拋物線的に増大し、さらに増加すると次第に飽和濃度に近づく。この時のスケール生成量は約 40 % である。この関係は試料が異なってもほぼ同様であるが、 $P_s(Cu)$ の飽和濃度に達するスケール生成量は $P_o(Sn)$ 、 $P_o(Ni)$ の増加と共に減少し、 $P_o(As)$ と共に増大する。

Fig. 7 Influence of scaling loss on the Cu/Fe (%) in scale. (Sample; B2 steel, heating condition; 1000~1300° × 0.5~24 hr., S.A.G. atmosphere)

$P_s(Sn)$ 、 $P_s(Ni)$ のスケール生成量に対する変化はほぼ同様である。

VI. 実験結果の考察

1. tramp element の表面富化機構

Darken⁽⁴⁾、Wagner⁽⁵⁾ はそれぞれ Fe-Cu、Ni-Pt 合金の酸化時の Cu、Pt の表面富化につき理論的考察を試みているが、いずれも溶質元素の一部酸化については考慮しておらず、上述の実験結果に適合しないと思われる。Wagner⁽⁶⁾ はまた 2 元合金融液が凝固する際の残留母液内の溶質元素の富化を考察しているが、結晶の進行に並母液中に排出された溶質元素は母液中に拡散するとして次の式を導いているが、いまの場合 x はスケール生成速度、 D は Cu の Fe 中拡散恒数である。

$$(P_m - P_s)_{y=0} \dot{x} dt = -D(dp/dy)_{y=0} dt \dots\dots\dots (1)$$

$$\dot{x} = \alpha \sqrt{t} \dots\dots\dots (2)$$

上式にさらにスケール中の Cu の拡散を考慮し右辺に $D' P_s/x$ なる項を加え整理すると

$$-D(dp/dy)_{y=0} = C P_{y=0} t^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

$$C = \{(1-K)\alpha^2 - 2D'K\}/2\alpha \dots\dots\dots (4)$$

$$P_s/P_m = K \dots\dots\dots (5)$$

ここに D' はスケール中の Cu の拡散恒数、 P_s/x はその濃度勾配である。

この式は Wagner の式⁽⁶⁾ と形式的には全く同様であるので、これより解を求めると次の如くなる。

$$P/P_o = 1 + C \operatorname{erfc}\{(x+y)/2D^{1/2}t^{1/2}\}/$$

$$\left\{ \frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4D}\right) - C \operatorname{erfc}(\alpha/2D^{1/2}) \right\} (6)$$

$$\therefore P/P_o = 1 + C \operatorname{erfc}(n\beta) / \{ (D^{1/2}/\pi^{1/2}) \exp(-\beta^2) - C \operatorname{erfc}\beta \} \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{但し } x+y=nx, \beta=\alpha/2D^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{一方 } P_s/P_o = K / 1 - \{ (C\pi^{1/2} \operatorname{erfc}\beta) / D^{1/2} \exp(-\beta^2) \} (9)$$

この理論式により富化に及ぼす各定数の影響はよく理解されるが、 P_m が時間にかかわらず一定となる点は事実と反する。 P_s も始めより一定値となりスケール中の拡散を考慮してもスケール中の平均濃度は不変となりこれも事実と反する。この矛盾の原因は明らかでないがスケール中の拡散機構を再考すべきであろう。

2. 鉄中の Cu、Sn の拡散恒数

もし合金融液相が早期に析出しかつその組成が時間と共に変わらないと仮定すれば、融液中の各成分の活量はそれぞれ鋼表面で一定としてよいから富化深度を y_0 として次の関係を用いることができる。

$$y_0^2 = 2Dt \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 4 より y_0 を求め D を計算すれば

$$D_{Cu} = 12700 e^{-48700/RT} \text{ cm}^2/\text{day} \dots\dots\dots (11)$$

Sn の場合 y_0 の測定値が小さいので次の如く求めた。Fe が x mm、酸化された時スケール中の Sn 量と Fe 表面の Sn 富化量の間に $P = P_m e^{-By}$ なる関係が成立つとすれば

$$(P_o - P_s)x = \int_0^{y_0} (P - P_o) dy = y_0 P_o (P_m/P_o - 1 / \ln(P_m/P_o) - 1) \dots\dots\dots (12)$$

これより各温度ごとに P_m 、 P_s 、 x を測定し (12) 式より y_0 を計算し、(10) 式より D を求めると

$$D_{Sn} = 4570 e^{-45600/RT} \text{ cm}^2/\text{day} \dots\dots\dots (13)$$

この値は Bannister⁽⁷⁾ の結果とほぼ一致する。

3. 富化と加熱温度との関係

(12) 式と (10) 式より次式が得られる。

$$(P_m/P_o - 1) / \ln P_m/P_o - 1 = (1 - P_s/P_o) \alpha / (2D)^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

P_s が α 、 D によりあまり変わらないとすれば P_m/P_o は $\alpha/(2D)^{1/2}$ が増大するほど大となる。 $D = Ae^{-Q/RT}$ 、 $\alpha = Be^{-Q'/RT}$ の関係より

$$\alpha(2D)^{1/2} = B/(2A)^{1/2} \cdot e^{(Q-Q')/2RT} \dots\dots\dots (15)$$

(7) Bannister: JISI, 124(1931), 71.

(4) L.S. Darken: Trans. AIME, 150(1942), 157.

(5) C. Wagner: Oxidation of Alloys, (1953), 145.

(6) C. Wagner: J. Metals, (1954), Feb. 154.

これより Pm/Po の温度係数は富化元素の拡散の活性化エネルギー (Q) と Fe の酸化の活性化エネルギー (Q') の差に依存し, Q' は 19700 cal (S.A.G. 雰囲気), 14450 cal (A.G. 雰囲気) で Cu, Sn の Q は (11), (13) 式の如く $Q > 2Q'$ であるから Cu, Sn の Pm は温度の上昇と共に減少する. これは Fig.3 の結果を説明するものである. S の Q は 26700 cal でこの場合 $Q < 2Q'$ となり S の Pm は温度と共に増大する. スケール生成速度が遅いほど, 温度が高いほど表面の sulphide が多くなることは第 2 報で述べた.

V. 結 論

鋼材を酸化性雰囲気中に加熱した際の tramp element の表面富化について実験した. 主な結果は次の如くである.

(1) Cu, Sn, Ni, As, S などは鋼材中の含有量より少い量がスケール化し, そのためこれら元素はいずれも鋼表面に富化する. その富化率は

(a) 各元素とも鋼表面が最大で内部に行くに従い指数曲

線的に減少する.

(b) 加熱温度の上昇と共に減少し, スケール生成速度の増加と共に増大する. S の富化はこれと逆の関係である.

(2) Cu, Sn, Ni の富化率はほぼ等しく As はこれより大きい.

(3) Cu の富化率は共存する Sn により増大し, Ni, S により減少する.

(4) スケール中の Cu, Sn はスケール外層に多く, Ni, S は内層に多く, As は存在しない.

(5) スケール中の Cu, Sn, Ni はスケール生成量に比例して増大しある点で飽和濃度になる.

(6) Fe 中の Cu, Sn の拡散恒数を富化深度から求め次の値を得た.

$$D_{Cu} = 12700 e^{-48700/RT} \text{ cm}^2/\text{day}$$

$$D_{Sn} = 4570 e^{-45600/RT} \text{ cm}^2/\text{day}$$

(7) 富化機構に対し理論的考察を試みたが, 酸化に伴う tramp element の表面濃度, スケール中濃度の変化を完全に示すことはできなかった.