

鋼中微量残留元素の功罪

—材質劣化作用を見極め、材質改善効果を探る—

上田修三
Syuzo Ueda

川崎製鉄(株) 理事
技術研究所 首席研究員

Deterioration and Improvement of the Properties by Residual Elements in Steel

1 はじめに

鋼中微量残留元素と言えは材質を損なう徒党を組む嫌われ者—不純物というイメージで捉えられ勝ちであるが、実はそれらの恩恵を蒙っていることも多く、あるときはその秘められた効能に気付かず、悪玉扱いして予期せぬ事態を招くこともある。一概にすっきり無くしてしまえばよいものでもなく、近年その善玉ぶりに目を着け積極的に利用することも考えられるようになった。とにかくそれは鋼種、用途、そして諸特性に応じて七変化しながらの挙動をもつので、成分設計においてとくに注意が払われている。今日の製鋼プロセスにみられる不純物元素および非金属介在物の低減技術については、一昨年本誌に掲載された池田の解説¹⁾にまとめられており、ここではそれに対称する形で関連する材料技術について低合金鋼を主体に概説する。

まず悪玉による要注意の特性変化とその原因および合金元素の添加などその軽減策を整理した。また善玉を掘り起こし、無意識に利用していた薬の作用についても認識を高めることにした。そして来る21世紀の環境重視、省資源、スクラップ大量使用の時代を鑑み、鋼中微量残留元素の積極的利用の可能性を探ってみた。

2 材質のアキレス腱—粒界

2.1 粒界偏析

微量残留元素の鋼中での存在状態は材質に大きな影響を及ぼす。通常それらは組成や熱履歴に応じて固溶、偏析、晶出、析出等の様々な状態にある。固溶度と拡散係数に依存して固溶し、また晶出あるいは析出する。多くの場合凝固偏析、表面偏析、粒界偏析などの形態をとっていると言っても過言ではない。悪玉ぶりが粒界偏析に関わる粒界問題であることはしばしばである。

意図せず鋼中に混入されている元素は平均濃度が微小でも粒界や異相界面にときとして数十倍偏析するので侮れない。結晶粒径が $30\mu\text{m}$ の場合10ppmあれば全粒界(単位原子膜)は覆いつくされる。マクロ偏析を考慮すると1ppmでも安心できない。粒界は変形(転位の運動)や亀裂伝播の障壁となり強度と靱性に寄与する一方、組織ひいては材質のアキレス腱となることは周知であり、粒界偏析は粒界脆化や粒界腐食の原因になっている。

2.2 粒界強度

不純物元素などが粒界に偏析して隣接結晶粒の接合強度すなわち粒界結合が弱くなる機構についてはつぎのように説明されている。

- 不純物原子とその周囲のFe原子との間の結合力が弱くなる。
- 不純物原子とFe原子が共有結合的な強い結合をするため、それらに隣接するFe原子同士の結合が弱められる。この場合破壊は図1に示される経路をとる²⁾。

木村³⁾はFe-P合金を用いた研究でPは2～3原子層の薄い領域に局在し、 Fe_3P の化学結合状態にあることを指摘し、Pによる粒界偏析脆化をb.により説明した。Fe中のSnについてもメスバウアー効果(γ 線の共鳴吸収現象)にて共有結合状態での存在が確認されておりSnによる粒界脆化もb.で説明されている。

粒界に偏析する不純物元素はかような低温脆化のほか、高温での粒界強度にも大きな影響を及ぼしており、これについては3.2節で詳述することにする。

3 材質劣化とその軽減策

残留元素は微量でも固溶状態、粒界または相界面偏析あるいは析出物や非金属介在物の形態で、鋼材の機械的性質、

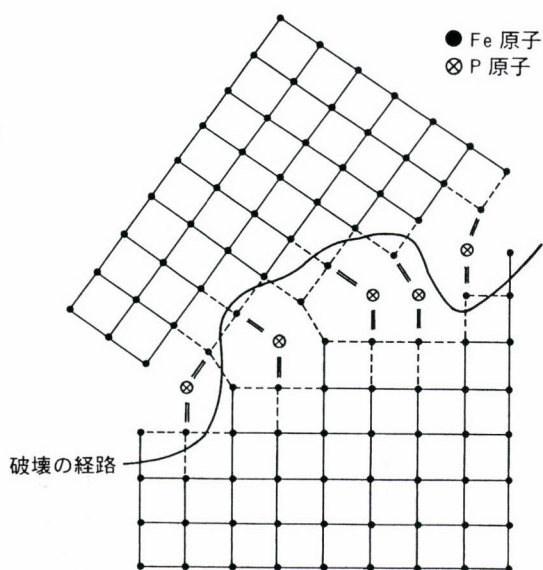


図1 粒界に偏析したPとその周囲の鉄の結合状態および破壊の経路²⁾

溶接性、耐食性、さらには鋼材の製造性を著しく低下させるので、古くから多くの研究によりその原因が明らかにされ、数々の軽減策が講じられてきた⁴⁻⁶⁾。ここではこれまでの不純物元素低減技術の開発の引き金になった代表的現象を紹介する。なお、悪影響の軽減策としては、通常絶対量の低減に加えて合金元素の添加により不純物元素の形態を変化させることが行われている。これは不純物の単位量当たりの有害度に注目すると、素地に固溶または粒界等に偏析する状態で原子単独で存在するよりも、他の原子と結合して物理的歪場や化学的結合力を制御または減少できる析出物の形に変化した方がその影響が少なくなると言う論理に基づいている。また粒界偏析による材質劣化の抑制に結晶粒微細化が有効とされることが多いのは、粒界単位面積当たりの不純物元素量が稀釈されるためである。粒径 $1/n$ で結晶粒当たりの粒界面積は $1/n^2$ 、結晶粒数は n^3 倍となり、粒界面積は n 倍つまり偏析許容範囲は n 倍となる。

ちなみに現在転炉一脱ガス工程では、不純物元素のSは3~5ppm、Pは10~20ppm、Oは5~10ppm、Hは0.5~1.0ppm、そしてCとNも必要ならいずれも10~20ppmの水準に低減できるに至っている。

3.1 靱性の低下

3.1.1 Sによる延性・靱性の低下と異方性の発生

1960年代以降著しい発展をみた球形ガスホルダー用および潜水船耐圧殻用高張力鋼ではとくに靱性要求値が厳しくそのうえ圧延方向(L)とそれに直角方向(C)の靱性が同等であることが望まれた。また建築用や海洋構造物用極厚鋼

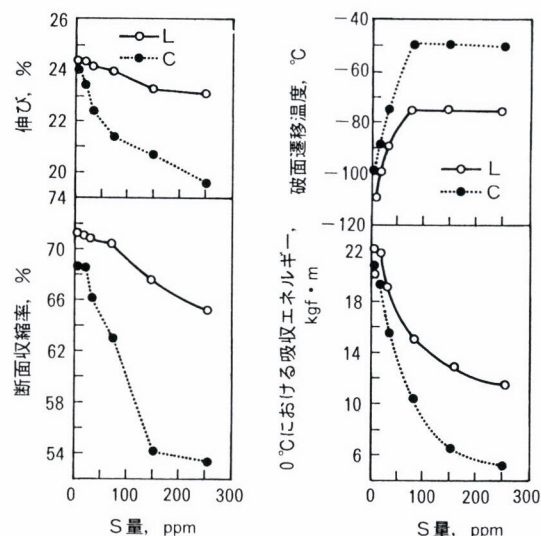


図2 HT780鋼のS量低減による引張延性およびシャルピー衝撃特性の改善効果⁷⁾

板では板厚方向に引張応力がかかる設計となることが多く、板面に平行な剥離であるラメラテアを起こし難い、Z方向引張試験での絞り値の優れた鋼が求められた。図2は極低S化がそれらの要求に応えるものであることを示している⁷⁾。S含有量の低減に努力が払われるとともに、Caや希土類元素(Rare Earth Metals: REM)を添加し、硫化物を展伸MnSから球状CaSやREM・Sに変えることにより、靱性およびその異方性の改善が計られた。

3.1.2 Nによる靱性の低下

溶接構造用鋼については、N量は多くの場合AlやTiなどの窒化物形成元素との量比で結晶粒微細化の観点から合金元素として論じられるものであった。薄板で注目されるストレッチャ・ストレイン(縞状歪模様)の原因となる時効硬化現象が問題視されることは少なく、Nが不純物元素であるという意識は比較的小さかった。ところが大入熱溶接用造船HT490鋼の開発過程で、溶接熱影響部とくにボンド部の靱性がP、SのみならずNの低減で向上することが見出され、図3に示す系統的データの発表⁸⁾もあった。間もなく転炉一脱ガス工程でのN量40ppm以下への低減が可能となり、ボンド部靱性が重視されるとNは悪玉となった。しかし今日Nによる靱性低下の機構は明らかでなく、転位の固着による延性低下、粒界偏析脆化、脆弱な島状マルテンサイト組織の生成の促進などの諸説が打ち出されているところである。

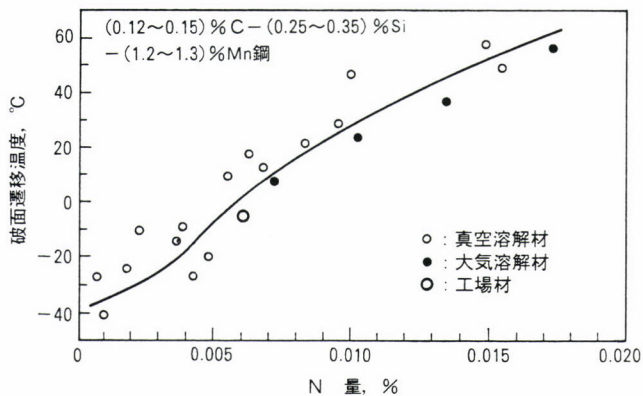


図3 入熱量100kJ/cmのサブマージアーク溶接ボンド部に相当する熱サイクルの靱性とN量の関係⁸⁾ (最高加熱温度1400°C、800~500°C間の冷却時間96s)

3.1.3 微量のP、Sn、Sb、As等による焼もどし脆化

高張力鋼やCr-Mo鋼、とくに重油脱硫反応容器に用いる2 1/4%Cr-1%Mo鋼は母材、溶接部とも400~600°Cで長期間使用された場合、またはこれらの温度域で溶接残留応力を除去するための熱処理などを受けた場合、旧オーステナイト粒界は不純物元素の偏析、とくにCrと共偏析し易いPの偏析により著しく脆化する。この現象を焼もどし脆化と呼び、その感受性指標としては次式のJ値⁹⁾またはX値¹⁰⁾を用いることが多い。

$$J = (Si + Mn)\% \times (P + Sn)\% \times 10^4$$

$$\bar{X} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \text{ ppm} / 100$$

不純物元素の減少は焼もどし脆化の抑制に大変効果的であるので、1980年代以降これらの鋼種では原料の厳選と転炉および炉外精錬により、 $P \leq 0.010\%$ 、 $Sn \leq 0.002\%$ 、 $Sb \leq 0.0007\%$ 、 $As \leq 0.004\%$ が達成されており、この現象が懸念されることはほとんど無くなった。

一方Si量を少し低減するとこの脆化は大きく軽減されることが見出された。齊藤ら¹¹⁾は図4のとおりPの低減が困難な場合でもSiの低減で脆化の抑制が計れることを定量的に示している。

なおこの脆化は9%Ni鋼やHT780鋼でも多少現れるが大きな問題となったことはない。Mo量の影響を大きく受け0.5%程度の含有は、Pを Mo_2P として粒内に固定するので脆化を抑制し、0.7%超では炭化物を生成し固溶Crの増加を招き脆化を促進すると言われている。汎用される1~1 1/4%Cr-1/2%Mo鋼でこの脆化が論点にならない理由はMo量で説明できる。

3.2 高温割れ性の助長

3.2.1 SとPによる溶接部の高温割れの助長

米国において3%Ni-Cr-Mo系高降伏点HY80鋼を用い

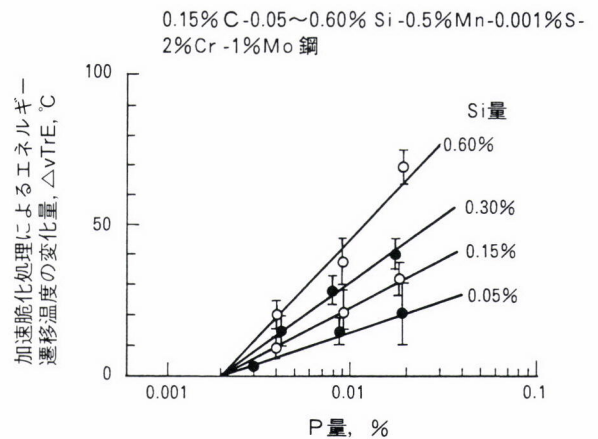


図4 2 1/4%Cr-1%Mo鋼の焼もどし脆化に及ぼすPおよびSi量の影響¹¹⁾

た潜水艦船殻の隅肉溶接部に発生した割れが、旧オーステナイト(γ)粒界で起こり割れ面は著しく酸化し着色していることから高温割れとされ問題となって以来、我が国でも高張力鋼や高Ni系低温用鋼でしばしば同様の割れに遭遇し原因の究明と防止策の検討が行われた。

まず γ 粒界へのSの偏析とそこでの低融点硫化物、 FeS や NiS の生成が液化割れを招くとして、SとMn、SとPやCさらにSi、Niなどとの相互作用が論じられてきた。低合金鋼の高温割れ感受性指標HCSは次式で示される¹²⁾。

$$HCS = [C\% (S\% + P\% + Si\% / 25 + Ni\% / 100) / (3Mn\% + Cr\% + Mo\% + V\%)]$$

C量の増加はSのFe中への溶解度を減少させSの活量を増やす。ついてはSの粒界偏析が助長される。

割れの防止策ではまずSを高融点硫化物 MnS として固定することが提唱された¹³⁾。C量が0.14%までであれば、Mn/S比がおおよそ20以上で割れは防止でき、C量が包晶点を越える0.16%超となると、Mn/S比の増加のみでは割れの防止は難しく、むしろPの低減が重要となる。かようなC量では初晶が γ 相となりPの溶解度が下るので、Pは粒界偏析して Fe_3P を生成し、続いて Fe_3P -Feの低融点共晶物を形成することにより液化割れを起こし易くすると説明された。PやSiはSの粒界偏析を増加させることにより高温割れの発生を助長しているという説もある。近年SはTiやZrさらにはLaやCeなどで固定されることが多い¹⁴⁾。

3.2.2 微量のS、P、Sb、Sn、As等による再熱割れの助長

高張力鋼やCr-Mo鋼などの溶接熱影響部は応力除去焼なましで割れが発生することがあり再熱割れまたはSR割れと呼ばれるが、菊地ら¹⁵⁾はこれにS、P、Sb、SnおよびAsが大きく関わっていることを指摘した。S以外の元素は3.1.3項で述べた焼もどし脆化元素であり、この現象も粒界

偏析脆化で説明できないか論じられた。一方SについてはSが粒界に形成された空洞または亀裂の表面に偏析して、表面エネルギーを低めまたそれらの先端を鋭くして、その進展を容易にしていると考えられた¹⁶⁾。再熱割れは高張力鋼を用いた実験で $[S_{total}\% - 32/40 \cdot Ca\%]$ なる式¹⁷⁾、Cr-Mo鋼を用いた実験で $[S_{total}\% - 32/40 \cdot Ca\% - 32/140REM(希土類元素)\%]$ なる式¹⁸⁾から算出される固溶Sの低減により防止できると報告されている。

3.2.3 Sb、Sn、As等によるクリープ脆化の助長

C-1/2%Mo鋼やCr-Mo鋼の母材および溶接熱影響部は応力除去焼なまし条件が不適切であると、クリープ破断試験で伸びや絞りが非常に小さくなることもある。この現象はクリープ脆化と呼ばれ圧力容器の高温使用による材質劣化の原因の一つとして、前述の焼もどし脆化と並び要注意とされている。1970年代後半我が国で石油精製装置の外表面に発生した割れ損傷が、この現象と酷似していることが指摘され、材料面からは不純物元素が影響していることが明らかにされた¹⁹⁾。乙黒²⁰⁾はその脆化感受性指標CEFとして次式を提案している。

$$CEF = P\% + 2.3 As\% + 3.6 Sn\% + 8.2 Sb\%$$

(各不純物量0.05%以下)

この式を3.1.3項で示した焼もどし脆化指標 $\bar{X}$ 式と比較すると、クリープ脆化の場合Pの影響が他の不純物元素に比べて小さく、SbやSnの影響が逆に大きい。このようにPの影響が小さいのは、Pは粒界の自己拡散係数を低下させ、脆化の主因である粒界ボイドの成長を抑制する働きをもつためと説明された。またSbが特段の悪役となっているが、これは希土類元素(REM)やCaの添加により軽減できることが見出されている²¹⁾。

3.3 極微量のOによる疲労強度の低下

鋼材の疲労強度に硬質のTiNなどの析出物や Al_2O_3 などの非金属介在物の存在が影響を及ぼしていることは周知のことであり、鋼中残留元素とくにOの悪玉ぶりは有名である。たとえば1%C-1.5%Cr系軸受鋼SUJ-2のスラスト型転動疲労寿命はOの低減で著しく改善される。福本²²⁾が図5に示すように、 B_{10} 寿命すなわち全試験片数の10%が壊れる寿命は、ほとんどが Al_2O_3 の形態であるが全O量と強い相関を有している。鋼中Oが10ppm以下の領域ではその1ppmの低減が B_{10} 寿命を著しく改善している点は注目値する。

3.4 SおよびPによる水素誘起割れ(HIC)の助長

原油や天然ガス輸送用ラインパイプおよび貯蔵用タンク

などでは、それらに含まれる H_2S や CO_2 さらには水分が反応して生じたHが鋼中に侵入してHICが生じる。侵入したHがMnSと地鉄との界面で捕捉され集積して割れを起こす。割れの発生率は鋼中のS量あるいは展伸介在物の長さで非常に相関がある。そこでCaによる硫化物の形態制御が行われ、図6に示すHIC発生率とCa/S比の関係が明らかにされた²³⁾。HICはCa/S比を制御することにより防止できることがわかる。またHICは連铸中心偏析部の硬化組織に発生し易いので、耐HIC鋼では硬質の低温変態相の生成を回避するためにPやMn量の低減が計られている。

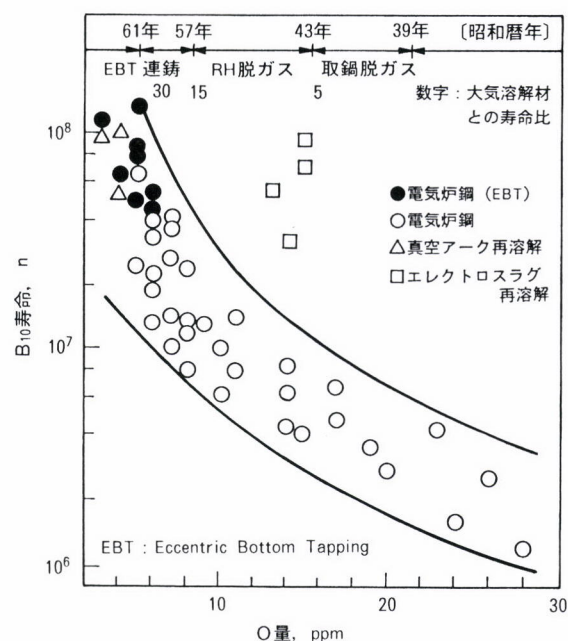


図5 1%C-1.5%Cr系軸受鋼のスラスト転動疲労寿命に及ぼす鋼中O量の影響²²⁾

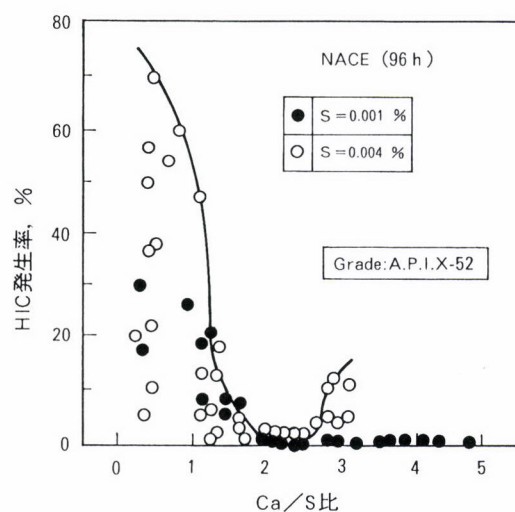


図6 NACE条件でのHICの発生率と鋼中のS量およびCa量/S比の関係²³⁾

3.5 Nによる冷間鍛造性の低下

自動車下部構造部材である等速ジョイントなどの棒鋼製品の製造工程は、近年省エネルギーや省資源を考えて熱間鍛造から冷間鍛造に変わってきた。冷間鍛造では断続的な多段加工が高速で行われるので、温度上昇を伴い加工時には動的歪時効が、加工の間では静的歪時効が生じる。それらは鋼材の延性を低下させることになり、ひいては鍛造割れを引き起こす。割れの起点は硫化物や酸化物であることが多い。ついては冷間鍛造用には歪時効性が小さく清浄度のよい鋼材が望まれている。冷間割れ率と固溶N量の間には図7に示す明瞭な関係がある²⁴⁾。固溶N量の低減が割れ率の低下にきわめて有効であることがわかる。今日低N化に加えて低O化も冷間割れ防止策としてとり挙げられている。

3.6 Hによる内部欠陥や置き割れの発生

鋼材溶製時に混入したHが原因で超音波探傷試験(UST)欠陥や置き割れの発生があり、とくに高張力鋼や極厚鋼材・鍛鋼材では鋼中Hの低減には多大の努力が払われてきた。3.4節の耐HIC鋼でも注目した連铸中心偏析部の硬質組織のところは内部応力も高く、UST欠陥等の問題を起こし易い。例えば通常のラインパイプ用鋼でも板厚15~25mm材について割れを防止するには、H量を1.5~2.5ppm以下にする必要があると言われている。溶製時の脱ガスや熱間圧延および熱処理工程での均熱や徐冷等が水素低減対策としてとられている²⁵⁾。

4 秘められた機能

不純物元素の低減が予期せぬ事態を招いたことがある。単に少なくてもよい、または目的の特性に対しては少ない方がよりよいと考えられる場合も、その低減に当たっては派生する問題がないか熟慮が望まれる。不純物とみていた元素が鋼材の機能に対して隠れた役割を果たし、実はその恩恵を蒙っていたという事柄、さらに変化物である残留元素のことであるので役立つ面をもつことも十分承知しながら悪玉ぶりの除去に真っしぐらであるため軽視してきた善玉の素などをとり挙げてみる。

4.1 Nに見られる残留極微量Bの無害化作用

3.1.2項に記述のとおり大入熱溶接熱影響部の靱性の改善などを目的にN量の低減が求められ、転炉一脱ガス工程でN量が40ppm以下の鋼材の製造が可能となった。一方転炉鋼においてもSi-Mn合金などの添加材から数ppmのBが意図せず含有されることがある。この程度のBはN量が40ppm以上あれば通常BNとして固定されるため、オース

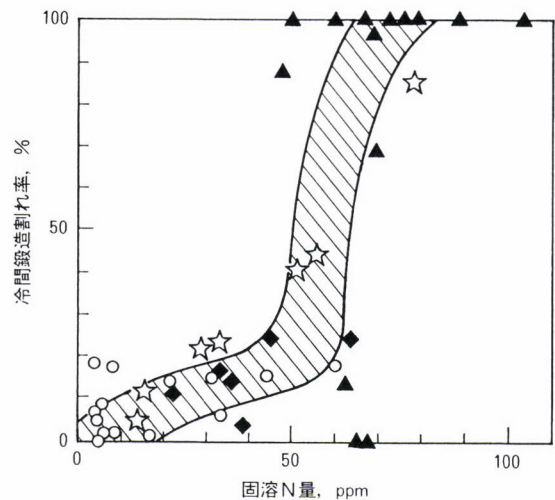


図7 0.35%C鋼の断続的2段据込み冷間加工時の割れ発生率と固溶N量の関係²⁴⁾

テナイト(γ)粒界に偏析して焼入性を増加させることはない。過去N量が50~60ppm以上であった頃TS490MPa級~580MPa級の主にフェライト-パーライト組織をもつ非調質高張力鋼では、数ppmのBは毒にも薬にもならないとしてその混在すら意識されていなかった。しかしN量が低減されると、この鋼種では数ppmのBが粗大な上部ベイナイトを生成し、強度を上げるが靱性を下げるといった問題を生じた²⁶⁾。NとBに関わる同様の現象は溶接熱影響部の硬化性にも現れる。

Nが混在する数ppmのBをBNとして固定し無害にしていたことは、予期せぬ事態を招いて初めて知り得た事柄であり、Nの秘められた機能であったと言える。

4.2 SのMnSの形で見られる拡散性Hの無害化作用

3.1.1項に記述のとおりSは展伸MnSの形で鋼材の延性や靱性を低下させるうえ、異方性を大きくするので少ないほどよいと考えられてきた。しかし一方MnSは遅れ割れの主因である拡散性Hの捕捉個所となり、応力集中部へのHの集積を抑制するという実験結果が発表された²⁷⁾。続いてMnSはオーステナイトからフェライトへの相変態の核生成サイトの機能をもち、溶接熱影響部のマルティサイト化すなわち硬化を抑制し、遅れ割れ感受性を低下させるという説まで提唱された²⁸⁾。MnSが思い掛け無効能をもっていたのであるが、実用溶接用鋼で調べてみると、数々の特性支配因子の影響が大きくその効能は現れていなかった²⁹⁾。現実にはこの観点からSの低減を控えるには及ばないとされた。しかしSはMnSの形で工業的実効はないにしても、期待の作用を少なからず発揮しているのであり、ここに善玉の顔を覗かしている。

4.3 極微量Cの粒界強化作用

高張力薄鋼板に超深絞り性を兼備させるためには、圧延面に平行に{111}面方位粒が多く、{100}面方位粒の少ない再結晶集合組織の発達が不可欠とされている。この場合固溶Cの存在はご法度ということで、含有C量は10ppm以下に低減され³⁰⁾、そのうえ0.025%のNbが添加されCの固定が計られている。こうなると粒界までC濃度が希薄となり、予想外の粒界脆化を起こす。この鋼種の2次加工脆性と呼ばれる絞り加工部が再加工されると割れる現象は、これが原因になっている。この問題はB添加による粒界強化でいち速い解決をみた。しかし今後もCを不純物元素と見做し徹底的に低減するに当たっては、極微量Cの粒界偏析による粒界強化という機能³¹⁾には注意が必要である。

また低C化は溶接構造用鋼の低温靱性と溶接性を著しく改善するので、熱処理や熱加工制御法を駆使して強度を確保しながら努めてCの低減が計られてきた。液化石油ガス(LPG)タンクに使用されるAl処理細粒キルド鋼は焼入れ焼もどしにより強度と靱性が確保され、C量が大幅に低減されている。しかしCの極端な低減は古君ら³²⁾による図8に示されるように、かえって靱性を低下させる。C量を0.01%以下に低減し0.03%のNbを添加すると、焼入れ焼もどし材でとくに破面遷移温度の著しい上昇がみられる。焼もどし処理によるNbのC固定作用は固溶Cの一層の低減を招き、粒界偏析Cの低下ひいては粒界脆化を引き起こしたと言える。

かような諸現象はC量が極微量といえども合金元素として重要な役割を果たすことを示している。実用鋼でのCのこの機能は、C量がおおよそ0.03%以上の従来鋼を製造して

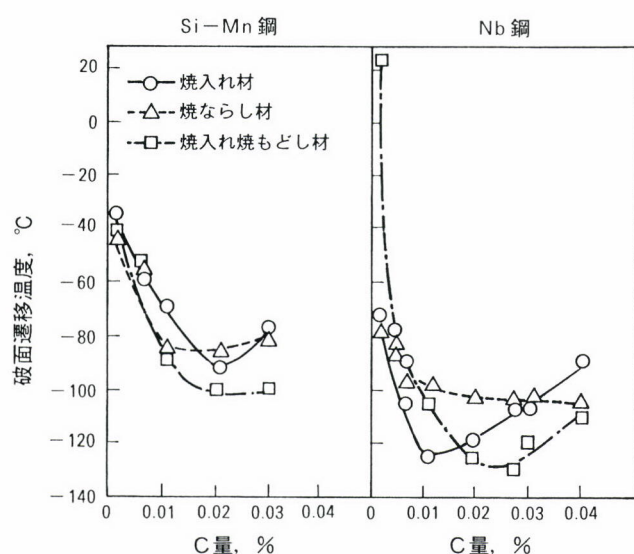


図8 Al処理細粒キルド鋼の極低C化に伴う脆化³²⁾

いたときには気に留めることはなかったわけで、その恩恵のみ蒙っていたことになる。

5 材質改善への積極的活用

5.1 微量残留元素の合金元素としての可能性

微量残留元素をむしろ合金元素として有効活用できないか考えてみた。すでに実用されている効能、意識せず利用してきた効能、まだ活用されていないが魅力がある効能などを挙げるとつぎのとおりである。

- ① N、O、SなどはAlNやTiN等の析出物の形で、またはMnSやREM(O,S)、Ca(O,S)等の硫化物・酸化物の形でオーステナイト(γ) $\rightarrow$ フェライト(α)変態の核生成サイトとなり、また結晶粒粗大化阻止効果を發揮して細粒化に役立つ³³⁾。
- ② P、Sb、S、N、H、Bなどは粒界に偏析してそのMisfit energyを低下させ、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の粒界核生成を抑制して拡散変態を遅滞させる。Bの効果は善悪にかかわらず顕著である。
- ③ 粒界偏析元素は通常粒界移動を抑制し再結晶を遅滞させる。回復段階でもそれらは転位の運動に関わり影響を及ぼす。
- ④ 極微量の固溶のCとBは4.3節で記述のとおり粒界に偏析して粒界を強化する。
- ⑤ C、N、Pなどは固溶強化に寄与する。
- ⑥ PとCuは耐候性および耐食性の向上のために合金元素として添加される。残留元素として含有される場合も微量でありながら、それらの効果を無意識に享受していることが多い。
- ⑦ O、Sなどは高温で安定なCa(O,S)、MnSなどの形でTiNやVNなどの析出サイトとなりそれら窒化物の微細分散析出に役立つ³³⁾。
- ⑧ SはMnSなどの形で4.2節で記述のとおり鋼中のHの捕捉個所となり、Hの拡散を抑制する²⁷⁾。
- ⑨ SはMnSの形でLaminated structureをつくり材質の異方性を生む。このことも関係するのであるが、($\alpha + \gamma$)2相域圧延材の場合集合組織の発達と相まって、破面に主亀裂の伝ばに先立つセパレーションという圧延面に平行な脆性割れ現象を起こす。これは不安定延性破壊の停止特性を改善するとともに、疲労亀裂の進展を抑制する³⁴⁾。
- ⑩ SはCu含有低合金鋼においてCu₂Sの形で、高S燃料燃焼環境下での耐硫酸露点腐食性の改善に役立っている。Sは不動態被膜、保護性のある腐食生成物皮膜の形成を助長しているわけで、極低S化は好ましくない。耐食性にはSnやSbも少量含有されている方がよい³⁵⁾。

⑪Sbは高C-Cr軸受鋼において緻密な酸化物を形成して製造時の表面脱炭を防止する作用をもつ。

5.2 非金属介在物の変態核としての利用による組織の微細化

近年オキサイドメタラジーと呼ばれる研究活動が盛んであるが、これらの主たる目的はまさに本題である。1970年代の中頃からTS480MPa級～570MPa級鋼(HT480鋼などと呼称)の大入熱溶接熱影響部組織の微細フェライト(α)-パーライト(P)化を目的にオーステナイト(γ)粒内での α 粒の形成を目指して、核生成作用の大きい微細粒子が探究されてきた。TiN、REM(O, S)、 Ti_2O_3 などの効果や複合析出するBNやMnSの寄与が指摘された³³⁾。一例としてREM(O, S)とBNが $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態核となった様子を示す電子顕微鏡写真とその効果を利用したHT490鋼の大入熱溶接ボンド部組織の微細化状況を図9と10に示す³⁶⁾。それらの機構について微細粒子周辺の応力場または歪場、それら粒子と α 相の界面の格子整合性、粒子周辺部での粒子構成元素の濃度希薄部の形成などの視点から、現在鋭意研究されているところである。

製鋼技術者がひたすら鋼の清浄化と高純度化の技術に取り組んでいる最中、それまで嫌われものであった酸化物や硫化物を積極的に利用するという時流に逆らう発想であったが、関係者の理解は速かった。鋼を汚すのではなく非金属介在物等を微細分散分布させるのであり、ここにも新しい技術開発活動があった。

5.3 スクラップの癌—Cuのリサイクル時の鋼中許容量の増加策とその利用

5.3.1 Cu濃縮相回避による表面赤熱脆性防止策

Cuは精錬による除去が困難なためSnと並んで循環型元素の代表格であるが、年々その含有量が増えるスクラップの大量使用時代を迎えて、熱間圧延時に生じるCu起因の表面きずや表面割れは鉄鋼技術者にとって大きな関心事である。これらは表面赤熱脆性と呼ばれる現象によるもので、Feの選択酸化によって生じるCu濃化相が原因の一種の液体脆化である。通常高価なNiを添加して濃化相の融点を高め液化の抑制が行われている。

最近0.4%のSiや0.02%のPが0.5%Cu鋼の表面割れを減少させる効果があることが柴田ら³⁷⁾によって見出された。Siは酸化を抑制するとともに、Cu濃縮相をスケール内

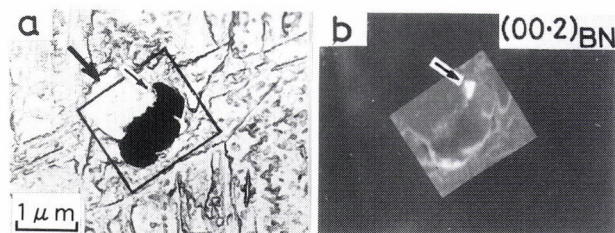
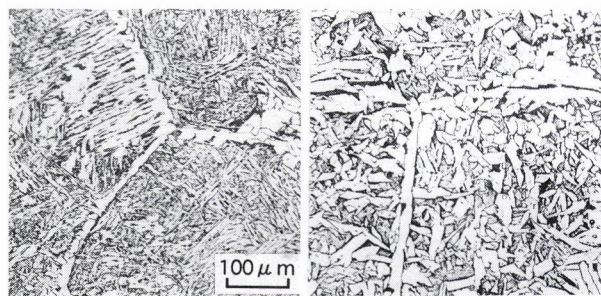


図9 γ 粒内 α (↑)に隣接して観察されたREM(O, S)(黒色部)とBN(↑)(レプリカ)³⁶⁾



商用HT490鋼

REM-B処理HT490鋼

図10 入熱229kJ/cmの溶接ボンド相当の再現熱サイクル材の光学顕微鏡組織³⁶⁾

へ取り込むことによって、Feとスケールの界面に生じるCu濃縮層の量を減じることを通じて効くと説明されている。またPは割れの成長を遅らすことにより表面割れを抑制するとされた。

5.3.2 結晶粒界の構造変化によるCu起因の高温延性低下の防止

馬越ら³⁸⁾はまずFe-0.5%Cu合金の高温延性は粒界に析出する純Cuに近似する組成の低融点第2相の多少に影響され、そしてこの第2相の量と形態が低角度粒界、対応粒界*および高角度ランダム粒界に大別される結晶粒界構造(粒界性格とも呼ばれる)と密接な関係があることを指摘した。Cuは対応粒界では均一で微細な析出形態を示すのに対して、ランダム粒界では不均一でその形態も著しい異方性をもつことを示した。またこの合金はCrを0.2%含有すると、図11のとおり800°Cの延性を大きく改善すること、そしてCuは規則性のよい対応粒界に比べ、欠陥構造の多いランダム粒界に優先析出することも明らかにされた。

さらにこのCrの合金化がランダム粒界の頻度を83%か

* 隣接する結晶粒の例えば(111)面の粒界部での原子の並びをみても、格子点の二対が重なるように平行移動して両結晶格子を重ね合わせると、あちらこちらで格子点の重なりを生じ、結局格子点の何割かが「重なり格子点(対応格子点)」となる。つまり隣接結晶粒が特別の方位関係にあることが多い。対応格子点密度と結晶格子点密度の比の逆数を Σ 値と呼ぶ。結晶粒界はアモルファスのように隣接結晶粒の格子と何の関係もないのではなくかなり共通の並びが残っており、それらが多いほど Σ 値は小さく、強い粒界である。

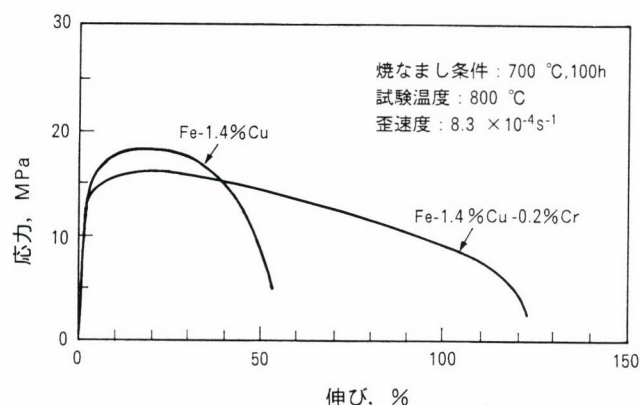


図11 Fe-1.4%Cu合金の800°Cにおける応力-歪曲線に及ぼすCr添加の影響³⁸⁾

ら78%に低下させ、また強い粒界といわれるΣ1ならびにΣ3対応粒界の存在頻度を10%超にすることを見出し、この粒界構造の変化こそCuの析出状態を変化させ粒界脆化を軽減するという結論を導いた。

Cuは耐食性改善や固溶強化と析出強化に役立つ合金元素として大いに利用できる。スクラップから混入量が増えても表面割れと延性低下の防止策が確立さえしておればさほど心配することもない。この2項で紹介した実験結果をCu問題の解決のトリガーとして、幅広い基礎および応用研究が展開されることが期待される。

6 おすび

今日微量残留元素が鋼中で表す特徴についてはよく認識されており、とくに不純物元素については鋼種や用途に応じて絶対量の低減が計られるとともに、合金元素の添加による形態変化などを用いる無害化対策が講じられ、鋼材は高い品質を保証されている。しかし例えば不純物が粒界偏析ひいては粒界脆化を起こす機構、つまり不純物元素による粒界結合力の低下に関する機構はまだ推論の域を出ていない。近年各種元素の原子レベルでの分布状態が観察できるアトムプローブFIM(電界イオン顕微鏡)法や結晶粒界の構造の理解に役立つ粒界性格分布を迅速に測定できるEBSD(後方電子散乱回折)法など数々の新しい手段が諸現象の解明に使われ始めた。これらを用いて微量残留元素の挙動が一層明確にされ、善玉・悪玉の制御が可能になることが望まれる。

資源のリサイクルが叫ばれる21世紀にはCuやSnなどの循環型元素の無害化あるいは代替技術に関する研究が一層推進されると考えられる。5.3.2項に記述のCuの影響をCrの微量添加で粒界性格分布を変えて改善するという指摘は示唆に富み、粒界問題解決の糸口となるものである。

ついで残留元素を合金元素という位置づけで有効活用する場合に注目したい機能を挙げた。非金属介在物の相変態の核生成サイトとしての役割のほか、数多くの魅力的作用があり、いずれもよく考察するに値すると思う。

終わりに不純物元素の隠れた役割を知らずひたすら低減し予期せぬ事態に遭遇したことは大きな教訓であった。今日の鋼材の高品質がどのような過程で構築されたか、そのメタラジををよく認識して、微量残留元素自体の生み出す現象を近視眼的に見るのではなく、材質全体からみて総合的判断で品質改善や新製品開発が行われることが肝要である。

参考文献

- 1) 池田隆果：ふえらむ，1 (1996)，272.
- 2) W・Losch：Acta Metall., 27 (1979)，1885.
- 3) 木村 宏：日本金属学会報，21 (1982)，757.
- 4) 大内千秋：第90・91回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(1983)，93.
- 5) 西沢泰二：同上，1.
- 6) 牧 正志：大量生産規模における不純物元素の精錬限界，日本鉄鋼協会・日本学術振興会編，(1996)，19.
- 7) 小沢幸正：鉄と鋼，63 (1977)，S713
- 8) 佐藤 誠：第54・55回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(1978)，175.
- 9) 宮野樺太男：圧力技術，12 (1974)，3，135.
- 10) R. Bruscatto：Welding J., (1970)，April，148-s.
- 11) 齊藤良行，今中拓一：高純度鋼研究の進歩，日本鉄鋼協会編，(1989)，101.
- 12) F. J. Wilkinson, C. L. M. Cottrell and H. V. Huxley：Brit. Weld. J., (1958)，557.
- 13) P. W. Jones：同上，(1959)，282.
- 14) 上田修三：構造用鋼の溶接，地人書館，(1997)，189.
- 15) 菊地俊郎，大西 巖：溶接学会誌，48 (1979)，838.
- 16) 藤井利光，山本広一，上野正勝：鉄と鋼，67 (1981)，1523.
- 17) 大野恭秀，岡村義弘，矢野清之助，藤井利光，山本広一：同上，67 (1981)，1777.
- 18) 今中拓一，佐藤信吾：同上，70 (1984)，S1481.
- 19) 上田修三：上掲14)の文献，323.
- 20) 乙黒靖男：圧力技術，26 (1988)，368.
- 21) 橋本勝邦，乙黒靖男，齊藤俊明，武田鐵治郎，菊竹哲夫：鉄と鋼，72 (1986)，2093.
- 22) 福本一郎：第126・127回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(1988)，121.
- 23) Y. Sugitani, S. Yamaguchi, M. Hashio, H. Tomono：HSLA Steels Technology and Applications, ASM,

- (1984), 403, 萩林成章：上掲の文献22), 195.
- 24) 上掲文献4)に掲載の天明玄之輔, 大鈴弘忠の未発表データ
- 25) 大西敬三：第54・55回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1978), 139.
- 26) 井上 毅, 落田義隆, 木下修司：鉄と鋼, 68 (1977), 328.
- 27) 菊田米男, 荒木孝雄, 広瀬明夫, 松田英光：溶接学会論文集, 3 (1985), 385, 490.
- 28) H. M. Hart : IIW Doc. IX-1308-84, The Welding Institute, (1984)
- 29) 奥村 誠, 百合岡信孝, 糟谷 正, 永野恭一：製鉄研究 (1987), 327, 15.
- 30) A. Okamoto and M. Takahashi : Proc. ICOTOM, 6 (1981), 739.
- 31) 木村晃彦, 木村 宏：日本金属学会誌, 47 (1983), 807.
- 32) 古君 修, 鈴木重治, 鎌田晃郎：鉄と鋼, 68 (1982), 256.
- 33) 上田修三：上掲14)の文献, 214.
- 34) 溶接用鋼の疲労強度向上に関する基礎検討, 日本鉄鋼協会編, (1995), 115.
- 35) 松島巖：低合金耐食鋼, 地人書館, (1995), 139.
- 36) 船越督己, 田中智夫, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦：鉄と鋼, 63 (1977), 303.
- 37) 柴田浩司, 徐石 宗, 朝倉健太郎：トランプエレメントの鉄鋼材料学, 日本鉄鋼協会編, (1997), 168.
- 38) 馬越佑吉：川鉄21世紀財団 1995年度事業報告書, 54, Y. Umakoshi and W. Fujitani : ISIJ Int., 38 (1998), 888.

(1998年7月16日受付)