



ミニ特集・2

低環境負荷社会へのプロセス革新

鉄鋼リサイクル原料の不純物無害化熱延プロセス —銅（＋錫）起因表面赤熱脆性の抑制—

Hot Deformation Process Suppressing Deteriorating Effects of Impurities Mixed from Recycled Resources
— Suppression of Surface Hot Shortness Due to Cu (+Sn) —

東京大学 大学院工学系研究科
マテリアル工学専攻 教授

柴田浩司 Koji Shibata

香川大学 工学部 材料創造工学科 教授

国重和俊 Kazutoshi Kunishige

住友金属工業(株) 総合技術研究所
ステンレス・チタン研究開発部

秦野正治 Masaharu Hatano

1 はじめに

我が国では鉄鋼の使用量が増加し、鉄スクラップの発生量が非常な勢いで増加している。1年間におよそ5,000万トンの鉄スクラップが鉄鋼製造に用いられているが、このままの勢いで鉄スクラップの発生量が増え、2010年の鉄スクラップの発生量は6,400万トンに達するという推定もなされている¹⁾。もし、仮にこれを電炉で全量消化するとすれば、現在のおよそ30%である粗鋼に対する電炉鋼の生産量の割合が50%となって、鉄鋼産業の構造、製造技術に大きな変更を余儀なくされる。

他方、精錬で除去されにくい循環性元素（トランプエレメント）と呼ばれるCu、Sn、Mo、Niがスクラップ中に多く含まれるようになってきている。とりわけ自動車や家電製品のモーター類、電気配線から入るCuの増加が問題となっている^{2,3)}。すなわち、鉄鋼の中にCuが許容量を超えて入ると、Cuによる表面赤熱脆性、Cuによる表面割れあるいはCuきずなどとも呼ばれる現象が生じ製品にならなくなる。

以後、この現象を表面赤熱脆性と呼ぶことにするが、表面赤熱脆性は一般に以下のようにして発現されるとされている。鉄はCuに比べて酸化されやすいので、Cu含有鋼を酸化性雰囲気加熱すると、鉄が選択的に酸化され、鋼と酸化層の間にCu濃縮相が生じる。加熱温度が高いと、Cu濃縮相は液相となり、その状態で鍛造や熱間圧延などの熱間加工が行われると、その液相がオーステナイトの結晶粒界に沿って浸入して、鋼の表面に割れやきずを生じさせる。鋼の中にSnがCuと共存するとこの表面赤熱脆性はさらに生じやすくなる⁴⁾。そのため、各種鉄鋼材料には、要求される製品の表面性状の程度に応じてCuとSnの許容量が存在する。最近では、Cuの量が、規制の最もゆるい棒鋼の許容量である0.40%を

越えるスクラップが増えつつある。今後、鉄鋼のリサイクル率を上げるためには、まず、このCuによる表面赤熱脆性を抑制する手だてを見出すことが必要である。

Cuによる表面赤熱脆性を抑制するには、加熱時に鋼を酸化させなければよい。あるいは、鋼の中にCuが入らないようにすればよい。しかし、将来はともかく、現在の熱間圧延、熱間鍛造プロセスを無酸化プロセスに置き換えることは容易でない。精錬でCuやSnを鋼中から除去することも難しい。自動車や家電製品を解体しやすい構造にすること、自動車に使用されるCuの量を減らすこと、シュレッターの破碎・分別能力をあげるなどにより、リサイクル原料中へのCuの混入を抑えることも考えられる。しかし、これらの方法が一般的に実用化するには時間がかかるであろうし、無理をするとそのために環境負荷を上げかねない。

上にあげたような方法の実現を目指す研究も必要であろう。しかし、著者らは、以下のような他の方法を追求することも必要不可欠と考えて研究を進めている。それは他元素の利用、加熱条件・加工条件・雰囲気制御などによって、Cu（＋Sn）による表面赤熱脆性を材料学的に抑制する方法である。他元素の利用に関しては、良く知られているように、Niを添加すると表面赤熱脆性が抑制される⁵⁾。しかし、Niは、希少で高価なうえ循環性元素なので出来るだけ用いたくない。

2 CuやSnによる表面赤熱脆性に及ぼす熱履歴の影響

本章では、国重らによる既報^{6,7)}に加えて、秦野・国重らにより最近得られた実験成果⁸⁾の概要を少し詳しく述べる。軟鋼をベースに0.3% Cuや0.04% Snを加えた鋼を溶製し

て試験に供した。その後、鍛造・熱間圧延により20mm厚の熱延板を作製した。この熱延板より、平行部直径8mm、長さ20mmの丸棒引張試験片を採取し、熱間加工割れの調査に供した。引張試験片は、あらかじめ1,000～1,300℃で2～3時間大気加熱してスケール生成後に、いったん室温まで空冷した。その後、Ar雰囲気中で予備酸化と同じ温度に加熱し、歪み量約40%の引張変形を加えて、試験片平行部の表面割れ発生状態を観察した。

Fig.1⁶⁾にCuやSnによる表面割れに及ぼす加熱温度の影響を示す。0.3%Cu単独含有鋼では1,100℃のみ割れが生じた。0.3%Cu-0.04%Sn含有鋼では1,000～1,100℃で割れが発生し、1,100℃での割れ発生量はCu単独含有鋼より多い。しかし、0.04%Sn単独含有鋼では割れは発生しなかった。これらの結果は、SnがCuによる割れを助長する作用を持つことを示している。さらに、本結果から、Cu(＋Sn)Snによる表面赤熱脆性は、1,200℃以上の高温加熱により抑制されることがわかる。

Fig.2にCu-Sn含有鋼を1,200℃で大気加熱した後、室温に空冷して得られた酸化試験片の観察結果から推定されるスケールと地鉄界面の模式図を示す。酸化性雰囲気中で1,200℃以上の温度に加熱すると、Cu-Sn濃化合金(加熱時

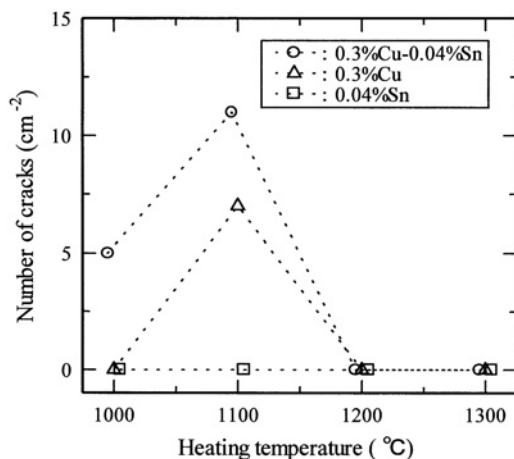


Fig. 1 Effect of heating temperature on the surface cracking caused by Cu and Sn.⁶⁾

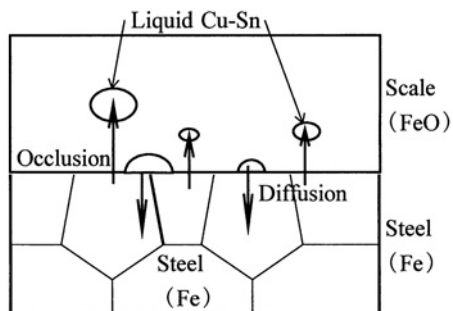


Fig. 2 Schematic illustration of liquid Cu-Sn at the scale/steel interface of Cu-Sn containing steel during 1,200°C heating in air.

液相)は、スケール/地鉄界面ではなくスケール中に存在するようになる。これは、高温加熱で粒界酸化、内部酸化などによる鉄の選択酸化が促進されたためにCu-Sn濃化合金がスケール中へ排斥されるためと考えられる。さらに、鉄の選択酸化によって地鉄界面に濃化したCuやSnが、高温のために鋼中へ拡散して希釈される反応も考慮する必要がある。以上のような基礎研究の結果、表面赤熱脆性の対策として高価なNiの添加⁷⁾以外に、1,200℃以上に高温加熱する方法があることが分かった。

これらの知見を基に実用的見地から、表面赤熱脆性が生じる条件と原因を追求した。すなわち、現場熱間圧延プロセスを想定したスラブ加熱後の冷却途上での表面割れ領域について調べた。引張試験片は、1,250℃大気加熱後、冷却途上1,200～950℃間の所定の温度で5～30分間等温保持し、いったん室温まで空冷した。その後、Ar雰囲気中で前記と同様に高温引張を行い、表面割れ領域を調査した。Fig.3⁸⁾にその結果を示す。表面割れは、1,250℃加熱後1,100～1,200℃の等温保持において発生したが、1,200℃と1,150℃での等温保持では、割れが短時間(≤5分)で生じ、長時間(≥10分)で減少した。他方、1,100℃等温保持では短時間(≤5分)では割れが少なく、長時間(≥10分)では増加した。

Fig.4⁸⁾にFe-Cu合金の計算機状態図を示す。通常、合金の状態図において、液相線と固相線は同一方向の勾配を持つ。しかし、Fe-Cu合金のような共晶・包晶系合金では、しばしば温度降下に伴う固相線の勾配が逆転する。Fe-Cu合金でも、1,250℃での固相線のCu量(約10.5%)よりも1,100～1,200℃のCu量(約7.5%)が低い。このため、1,250℃から温度降下すると、地鉄表層へ過飽和に固溶したCu(＋Sn)から液体Cu(＋Sn)相が生じる。従来、スケール/地鉄界面に生じたCuやSnの濃化合金の粒界への浸入機構についていろいろ検討されている^{6,7,9-11)}。しかし、上記状態図の形に

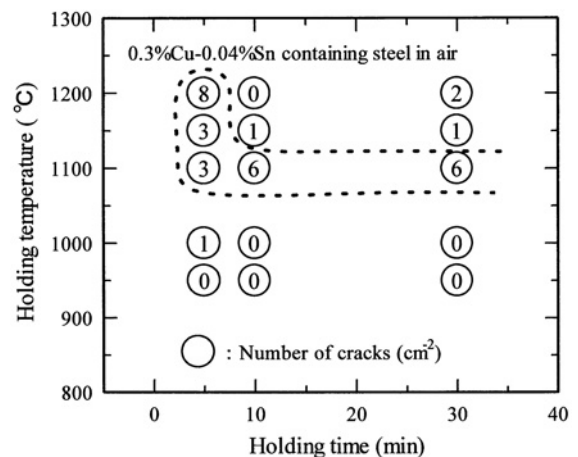


Fig. 3 Surface cracking of Cu-Sn containing steel heated isothermally during cooling after heating at 1,250°C for 30min.⁸⁾

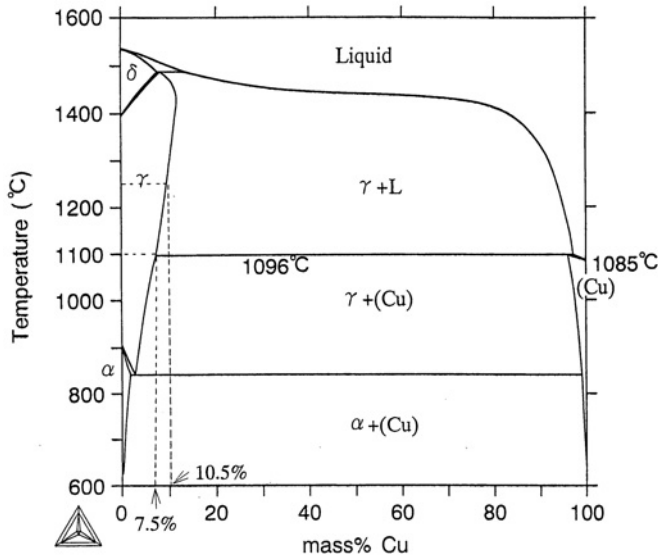


Fig. 4 Calculated phase diagram of Fe-Cu binary system.⁸⁾

起因する冷却時の粒界浸入機構の指摘と検討は、秦野・国重らの論文⁸⁾以外見あたらない。

③ 含有元素の影響

Fig.5¹²⁾は0.1% C-0.5% Mn-0.5% Cu鋼の表面割れ感受性指数 E_p' に及ぼすSiとPの影響を示す。 E_p' は以下の式で求められる¹¹⁾。

$$E_p' (\%) = \frac{P(\text{Ar}) - P'(\text{Oxi})}{P(\text{Ar})} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $P(\text{Ar})$ はArガス中での引張試験から得られる最大荷重、 $P'(\text{Oxi})$ は酸化雰囲気中での引張試験から得られる最大荷重を酸化による断面積減少分で補正した値である。Seoら¹¹⁾はこの方法により、簡便に表面赤熱脆性感受性が求められることを示している。Fig.5からSi、P添加により表面赤熱脆性が生じにくくなることがわかる。Fig.6¹²⁾はNi単独添加と、Si-Ni複合添加の影響を比較したものである。0.4%のSi添加により、Ni添加量を半減できることがわかる。

柴田ら^{13, 14)}のこれまでの研究から、諸元素の影響は、①Cu濃化相の量、形態への影響、②Cu濃化相の結晶粒界への浸入しやすさへの影響、③結晶粒径への影響、に分けて考えられることが分かっている。そこでCu濃化相の量、形態に及ぼすSiの影響を見た結果をFig.7¹⁵⁾に示す。Si添加によりスケール/地鉄界面のCu濃化相の量が減少することがわかる。また、Siを添加するとCu濃化相が酸化層中に取り込まれることもわかる。

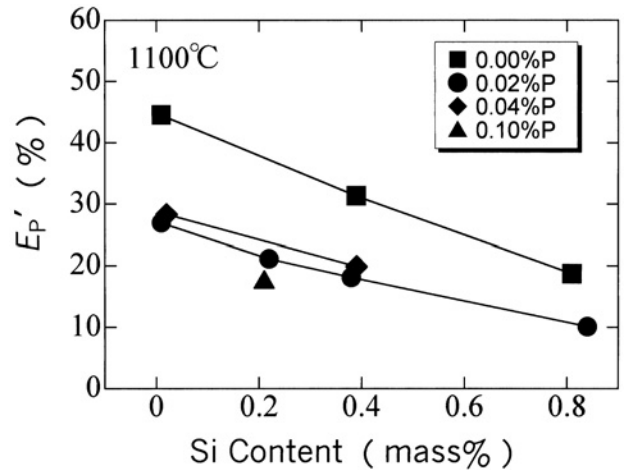


Fig. 5 Effect of Si and P on E_p' (susceptibility parameter to surface cracking) of 0.1% C-0.5% Mn-0.5% Cu steels heated at 1,100 °C in air.¹²⁾

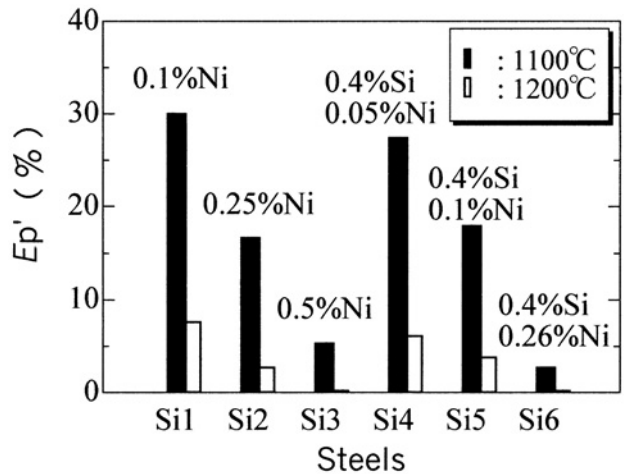


Fig. 6 Effect of Si and Ni on E_p' of 0.1% C-0.5% Mn-0.5% Cu steels heated in air.¹²⁾

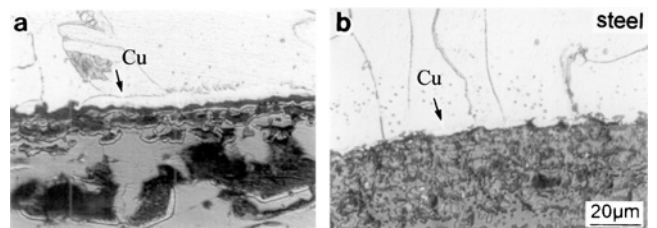


Fig. 7 Effect of Si on Cu-enriched phase at steel/scale interface of 0.1% C-0.5% Mn-0.5% Cu steels heated at 1,100 °C in air (a : 0.02% Si, b : 0.4% Si). In the higher Si steel, Cu enriched phase is occluded into scale.¹⁵⁾ (P242にカラー写真掲載)

Pは、Cu濃化相の量をわずかに増加させる¹⁵⁾ので、P添加により表面赤熱脆性が低下する原因は、他に求めなければならない。なお、0.4% Si、0.02% Pを添加してもオーステナイト結晶粒径はほとんど変わらない。

Fig.8¹³⁾は、Soe、柴田らがCuインプラント試験と呼んでいる試験の結果である。この試験は、丸棒引張試験片の中心

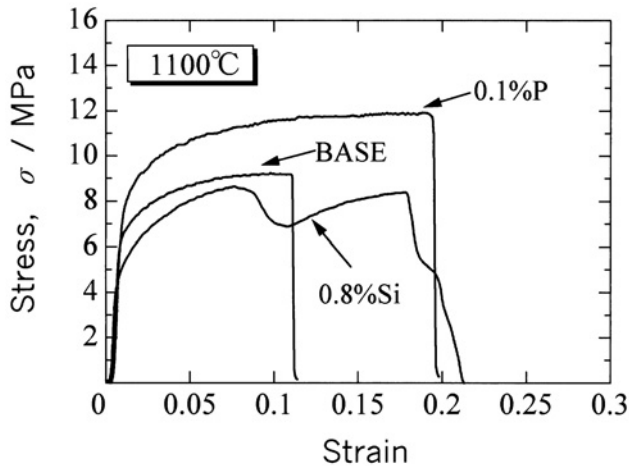


Fig. 8 Effects of Si and P in steel on the stress-strain curve of Cu implanted specimens of 0.1% C-0.5% Mn-0.5% Cu steels heated at 1,100°C.¹³⁾ strain rate : $2.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

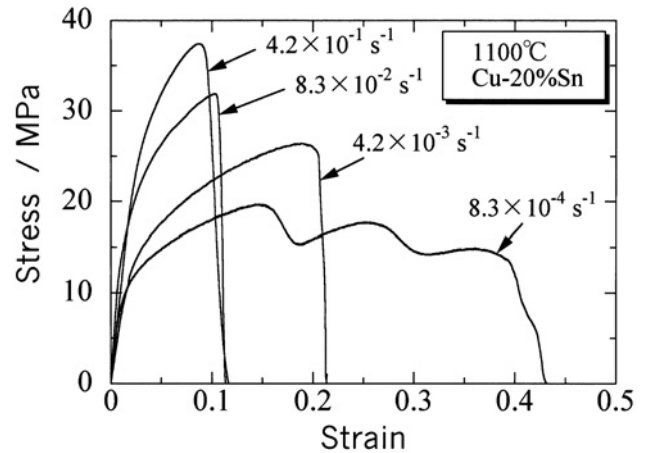


Fig. 10 Effect of strain rate on stress-strain curves of specimens implanted with a Cu-20% Sn rod into a 0.1% C-0.5% Mn-0.5% Cu steel.¹⁹⁾

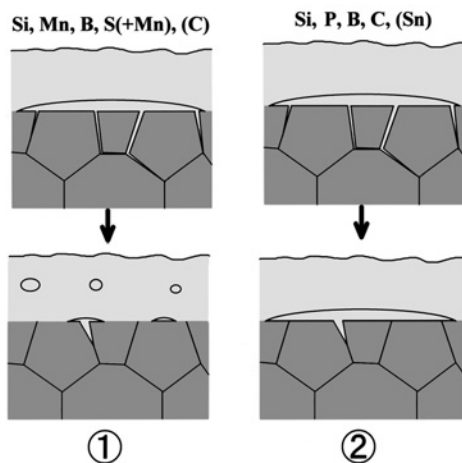


Fig. 9 Schematic draw showing the reason for the beneficial effect of elements in steel on the surface cracking due to Cu.

軸に添って丸い穴をあけ、そこにCuあるいはCu合金の丸棒を挿入して高温引張試験を行うものである。Cu濃化液相の量や形態の影響が入らない状態で、Cu濃化液相の結晶粒界への浸入のしやすさに及ぼす諸元素の影響を評価することが出来る。Fig.8から、Si、PはCu濃化相の結晶粒界への浸入を抑制することがわかる。

Mn、C、B、S (Mnと共存する場合) も程度の差はあれ表面赤熱脆性を抑制する¹⁴⁾。その抑制効果の理由を模式的に描いたのがFig.9である。Mn、Sは、スケール/地鉄界面のCu濃化相の量を減少させることを通じて、表面赤熱脆性を抑制する効果がある(①)。Cにも多少そのような効果が認められる。P、Cは、Cu濃化相が結晶粒界に浸入しにくくすることによって、表面赤熱脆性を抑制する効果がある(②)。Si、Bはこれら両方に効果がある。

個々の元素が、Cu濃化相の量を減少させたり、Cu濃化相の結晶粒界への浸入を抑えたりする理由については、不明な

点が残っている^{14, 16)}。

4 加工速度、加熱雰囲気の影響

Seoら¹⁵⁾、鈴木¹⁷⁾は、Cuによる表面脆性感受性に加工速度依存性があり、およそ $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の歪み速度でもっとも表面脆性が生じやすいことを報告している。一方、McLean¹⁸⁾は液相が結晶粒界に浸入して液体脆化が生じるための臨界応力 σ が、以下のような式で決まるとしている。

$$3\sigma b \geq 2\gamma_{SL} - \gamma_b \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 b は金属結晶の原子半径で、 γ_{SL} 、 γ_b は各々液相/固相界面エネルギー、粒界エネルギーである。

Fig.10¹⁹⁾はCu-Sn合金を用いたインプラント試験結果である。ある応力になるとCu濃化液相の結晶粒界への浸入が急速に生じ、破断にいたる。しかし、歪み速度が速くなると、赤熱脆性による急速破断が生じる応力が高くなる。逆に、歪み速度が極端に遅くなると動的再結晶が生じ、応力が上がらないため赤熱脆化が生じない。したがって、液体脆化が生じる臨界応力は、式(2)のような平衡論的なエネルギーバランスによってのみ決まるのではなく、おそらく塑性変形、液相の流動性などが関与する速度論的な理由によって決まることが示唆される。

他方、表面赤熱脆性は雰囲気によっても影響を受ける。例えば、Nicholsonら²⁰⁾は、酸化雰囲気中の水分、酸素量が表面赤熱脆性の程度に影響することを示している。前田ら²¹⁾は、酸化雰囲気中の水分、灰分などによって酸化され方が影響を受け、酸化層の組織が変化することを報告している。Shibataら¹⁴⁾、Uchinoら²²⁾は、空気、乾燥空気、アルゴンガ

ス、LNG 燃焼雰囲気ガスの表面赤熱脆性の生じ方に及ぼす影響を比較している。それによると、空気と乾燥空気の差は非常に大きい。空気と LNG 燃焼雰囲気ガスの差はあるが、空気と乾燥空気の差ほどには大きくない。

5 おわりに

現行プロセスを大きく変えることなく、鉄鋼の Cu (+Sn) による表面赤熱脆性を 1 つだけの方法で抑制することには無理であろう。本報告で述べた方法の幾つかを鋼種によって使い分け、最適化して用いることが有効であると考えられる。

引用文献

- 1) K. Noro, M. Takeuch and Y. Mizukami : ISIJ Int., 37 (1997), 198.
- 2) 鉄鋼リサイクル白書, 日本鉄鋼協会, (1994)
- 3) 片山裕之, 水上義正: まてりあ, 35 (1996), 1283.
- 4) 今井規雄, 国重和俊: トランプエレメントの鉄鋼材料科学 (スクラップ起因不純物元素との上手なつき合い方), 日本鉄鋼協会, (1997), 137.
- 5) L. Habraken and J. Lecomte-Beckers : Copper in Iron and Steel, ed. by L. McDonald Schetky, John Wiley & Sons, New York, (1982), 45.
- 6) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige : ISIJ Int., 37 (1997), 217.
- 7) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige : ISIJ Int., 37 (1997), 224.
- 8) 秦野正治, 国重和俊, 小溝裕一: 鉄と鋼, 88 (2002) 3, 142.
- 9) 梶谷敏之, 若生昌光, 徳光直樹, 萩原成章, 溝口庄三: 鉄と鋼, 81 (1995), 185 (1995)
- 10) H. Fredriksson, K. Hansson and A. Olsson : Scand. J. of Metallurgy, 30 (2001), 41.
- 11) S. Seo, K. Asakura and K. Shibata : ISIJ Int., 37 (1997), 232.
- 12) S-J. Seo, K. Asakura and K. Shibata : Iron and Steel Maker, 24, (1997), 51.
- 13) K. Shibata, S.-J. Seo, K. Asakura and Y. Akiyama : Trans. MRS Japan, 24 (1999), 333.
- 14) K. Shibata, S.-J. Seo, M. Kaga et al. : Materials Trans., 43 (2002), 292.
- 15) S.-J. Seo, K. Asakura and K. Shibata : ISIJ Int., 37 (1997), 240.
- 16) 柴田浩司: 熱処理, 40 (2000), 55.
- 17) 鈴木洋夫: CAMP-ISIJ, 8 (1995), 1391.
- 18) D. McLean : Grain boundaries in Metals, Oxford, (1957), 99.
- 19) 笹沼昭男, 徐 石宗, 長崎千裕, 柴田浩司: CAMP-ISIJ, 14 (2001), 631.
- 20) A. Nicholson and J. D. Murray : JISI, (1965), 1007.
- 21) 前田 滋, 佐藤雄一: CAMP-ISIJ, 11 (1998), 1067.
- 22) H. Uchino, C. Nagasaki, M. Kaga, S. J. Seo, K. Asakura and K. Shibata : Journal of Advanced Science, 14 (2002), in print.

(2002 年 1 月 9 日受付)