

博士論文

不均質核生成による鋼中トラップ元素 Cu の
無害化に関する研究

山 本 研 一

論文題目

「不均質核生成による鋼中トラップエレメント Cu の無害化に関する研究」

目次

第1章 序論	1
1. 背景	1
2. 鋼中 Cu の重要性と無害化の必要性	3
3. 鋼中トラップエレメント Cu の熱間脆性、無害化に関する既往の研究と課題	6
① 鋼中トラップエレメント Cu の熱間脆性に関する既往の研究と課題	6
② 非金属介在物 MnS を用いた鋼中トラップエレメント Cu の不均質核生成による無害化と材質に関する既往の研究と課題	11
③ 鋼中トラップエレメント Cu の無害化に関する既往の研究と課題	14
4. 本研究の目的	15
① 本研究の着眼点	15
② 本研究の目的と構成	16
第 1 章の参考文献	19
第2章 MnS を用いた Fe-10mass%Cu 系合金における Cu の高温析出挙動	22
1. 緒言	22
2. 実験方法	23
2.1. レーザー顕微鏡観察実験	23
2.2. 硫化 Mn 焼成物の製作と硫化 Mn と Cu の接触角測定実験	24
3. 実験結果および考察	26
3.1. レーザー顕微鏡観察結果	26
3.1.1. Mn, S のない試料 A の観察	26

3.1.2. Mn, S 添加の試料 B の観察	27
3.1.3. 析出物個数密度の変化	28
3.2. 析出物の形態分類と析出挙動	30
3.2.1. Mn, S のない試料 A の析出物	30
3.2.2. Mn, S 添加の試料 B の析出物と MnS の影響	33
3.2.3. Mn, S 添加の試料 B の等温保持と連続冷却の比較	36
3.3 硫化 Mn と Cu の接触角測定結果と不均質核生成頻度の推算	39
4. 第 2 章のまとめ	42
第 2 章の参考文献	44

第3章 MnS を用いた Fe-C-Sn 鋼における CuS の高温析出挙動	45
1. 緒言	45
2. 実験方法	46
3. 実験結果	47
3.1. レーザー顕微鏡観察結果	47
3.2. 析出物個数密度の変化	52
4. 考察	53
4.1. 析出物の形態分類と析出挙動	53
4.1.1. 0.3mass%Sn 系試料 A の析出物	53
4.1.2. 3mass%Sn 系試料 B の析出物と連続冷却、等温保持の比較	57
5. 第 3 章のまとめ	62
第 3 章の参考文献	63

第4章 MnS を用いた Fe-10%Cu-0.5%Sn 系合金における Cu, Sn の高温析出挙動	64
1. 緒言	64
2. 実験方法	64
3. 実験結果	66
3.1. Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬二元系状態図の計算結果	66
3.2. レーザー顕微鏡観察結果	67

4.	考察	70
5.	第4章のまとめ	75
	第4章の参考文献	76
第5章	非金属介在物 MnS の制御による局部延性の向上	77
1.	緒言	77
2.	実験方法	78
3.	実験結果	80
3.1.	熱間圧縮試験における非金属介在物の形態変化	80
3.2.	非金属介在物と局部延性の関係	84
4.	考察	90
4.1.	熱間変形における鋼中の非金属介在物の挙動	90
4.2.	非金属介在物を起点とした鋼中のボイド形成および鋼中非金属介在物と局部延性の関係	90
5.	第5章のまとめ	91
	第5章の参考文献	93
第6章	MnS を用いた不均質核生成と表層 Ni 添加による鋼中トランプエレメント Cu の無害化	94
1.	緒言	94
2.	実験方法	95
3.	実験結果及び考察	99
3.1.	HS 実験における Ni 合金添加とトータルモデル解析	99
3.2.	HS 実験試験铸件と熱間圧延板における Ni 濃度、熱間脆性と非金属介在物の形態	102
3.3.	PS 実験結果と熱間脆性に及ぼす表層 Ni 層内 MnS 介在物の効果	109
4.	第6章のまとめ	115
	第6章の参考文献	116

第7章 総括	118
1. 各章からの結論	118
2. 全体のまとめ	122
2.1. 本研究で得られた知見の整理	122
2.2. 本研究で得られた知見の応用と工学的意義	124
3. 今後の課題	124
本論文に関する研究報告	125
謝辞	127

第1章 序論

1. 背景

鉄スクラップを製鉄業の製鋼工程にてリサイクル使用することは、高炉で鉄鉱石を還元し、製鋼で酸化精錬することに消費されるエネルギーに比べ小さな溶解熱のエネルギーで溶鋼を作れることから、省エネルギー、省資源及び省CO₂の観点から重要である。現行の製鉄プロセスは、①高炉-転炉法、②電炉法に大別できる。高炉-転炉法では、鉄源として鉄鉱石を高炉で還元して溶銑を製造し、転炉で、溶銑に鉄スクラップを主原料の一部として配合し、これを酸素吹錬（酸化精錬）して溶鋼とし、連続铸造機で铸造してスラブ（この段階で粗鋼と呼ばれる）を生産する。高炉-転炉法では、主原料のうち鉄スクラップの配合比が約0-20%程度と小さい。一方、電炉法では冷鉄源を主原料とし、スクラップを多量に、電気で加熱溶解する。

下村ら¹⁾は、鉄鉱石供給、製鉄所内鉄の物質移動、鉄鋼製品からの鉄鋼蓄積、スクラップ使用量で構成される鉄のリサイクルと鉄鋼蓄積のメカニズムを考察した(Fig. 1)。

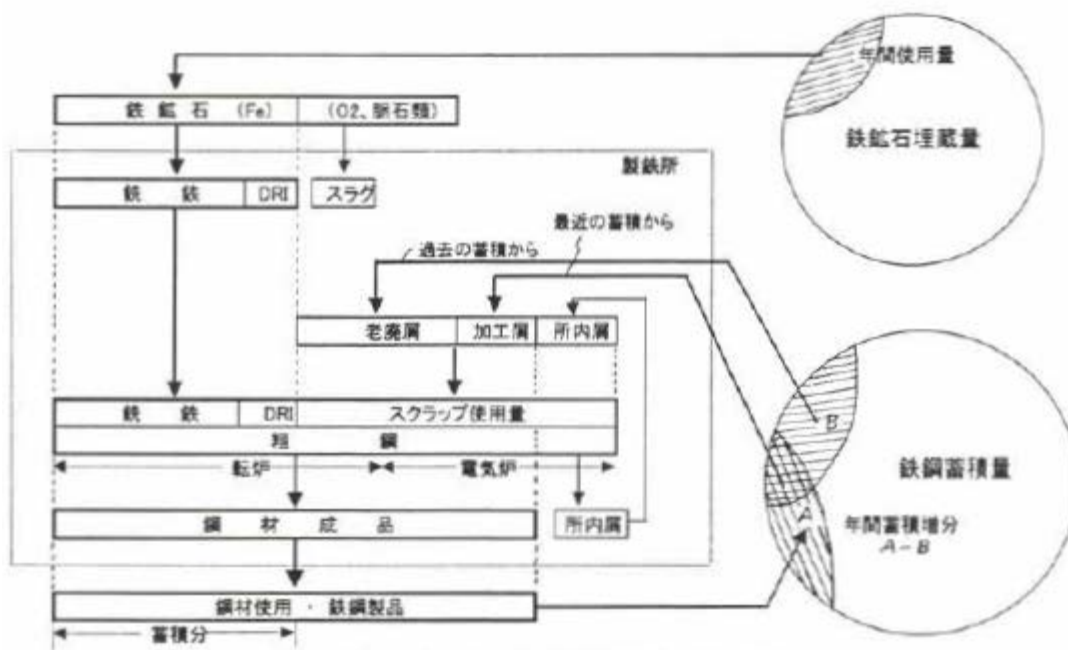


Fig. 1. The recycle and the mass balance of iron.¹⁾

Fig.1 から地球上の鉄の物質循環が分かる。新たに鉄鉱石を還元して製造した粗鋼量のみが新たな鉄の増分である。製造された鉄鋼製品は、地球上の鉄鋼蓄積量として蓄積され、それらがいずれ鉄スクラップとして使用され、再度、鉄鋼製品に生まれ変わる。

世界的な視点からの鉄スクラップ使用量は、粗鋼生産量に対して 30%前後の量となっており、1970 年から 2000 年までの 30 年間では、年率 1.7%でスクラップ使用量が伸びてきた¹⁾。しかしながら、鉄スクラップ中の有害元素、または不要な元素が溶鋼に混入してくるため、リサイクル量が制限される。その代表的な元素のひとつである Cu は、錫(Sn)などとともに、一旦、溶鋼中に混入すると精錬で除去することが非常に困難であるために、鉄におけるトランプエレメントと呼ばれ、その鋼中濃度が増加すると、鋼材の表面品質を劣化させたり、材料特性を悪化させたりする問題を引き起こす。

これまで、鉄スクラップ中の有害元素、不要な元素を事前に分別、除去したり、高品位の溶銑を足して希釈したりする方法が採られてきた。いずれも、事前分別、除去するコストの増加、品位が高い高炉溶銑の低品位化、製鋼工程の t/ch に上限があることから生じる希釈度合いの限界、そして品質、特性からくる有害元素濃度、不要な元素濃度の上限等から、自ずと鉄スクラップのリサイクル量に制限、限界を生じる。

製鉄所内、市中での鉄スクラップのリサイクルについて考えてみる。高炉一転炉法での製鉄所においては、粗鋼（スラブ）の歩留、スラブから熱延板を製造する時の歩留、熱延板から冷延板を製造する時の歩留、そして鋼板等の鉄鋼製品が作られる時の歩留がある。この歩留外の歩留落ちの部分は鉄屑となり、これが自家発生（もしくは所内発生）スクラップである。従って、一般的には、製鉄所では自製鉄所内で発生する自家発生（もしくは所内発生）スクラップ（リターンスクラップ）のみを使用して、残りは溶銑を用いるリターンバランスに基づく製鋼主原料配合を行うことが多い。

市中スクラップは、製鉄メーカーの鉄鋼製品を機械加工した時に発生する加工スクラップと、老廃スクラップとに分けられる。このうち、市中スクラップの大部分にあたる老廃スクラップは、国内の鋼構造物として広く備蓄され、その鋼構造物の老朽化によって廃棄、回収されて発生したスクラップであり、電

気炉メーカーの生産需要に応じて消費されている。これら多くの老廃スクラップは、高度成長期に建造されてきた建物や構造物が老朽化して発生するスクラップであり、需要以上の発生量があるものの、老廃スクラップ中に含まれる有害元素や、不要な元素でリサイクル使用しにくい。有害元素や、不要な元素の代表的なトランプエレメント Cu は、林²⁾が、H2 クラスの比較的量が多いスクラップに分類される形鋼屑や棒鋼屑で、Cu 濃度が 0.13~0.39% であると報告しているように、0.4% 近い Cu 濃度、Cu 濃度の 1/10 程度の Sn 濃度のスクラップが存在している。また、林²⁾は著書の中で、主として高炉-転炉鋼で製造している深絞り用鋼板等薄板高級鋼の材質、品質面からの Cu 許容限界が 0.06% 以下であり、現在の実績は、薄板一般鋼も含めて 0.03% 以下であるとしている。今後の製鉄業における省エネルギー、省資源及び省 CO₂ の観点から、こうした老廃スクラップを制約なく使用していくためには、有害元素や、不要な元素の無害化技術の開発が必要である。具体的には、代表的なトランプエレメント Cu の無害化技術の開発が急務である。Cu が Sn などとともに、赤熱脆性で鋼材の表面品質の劣化、材料特性の悪化をもたらす課題の解決が必務となる。

2. 鋼中 Cu の重要性と無害化の必要性

上述したように有害元素や、不要な元素として代表的なトランプエレメント Cu は、一方では、鋼の重要な強化元素のひとつである。自動車軽量化による燃費向上と衝突安全性の両立に向けて、高強度深絞り用鋼板が自動車車体へ適用されている。岸田ら³⁾は、鋼中 Cu の時効硬化、すなわち微細 Cu 粒子を析出、分散させた 1.36mass%Cu を含有させた高強度鋼板が、優れた高 r 値特性をも併せ持つことを示した(Fig. 2)。適切な溶体化処理、時効処理を行うことで Cu 析出型高強度鋼とすることができる^{例え 4,5)}。これらの高強度化、高 r 値化メカニズムについて、金属組織学に関して多くの研究がある。sol. Al 濃度が非常に小さい低炭素鋼における 0.01~1mass%Cu 鋼の再結晶組織に関する研究^{例え 6-9)}の結果、鋼中の C (Fe₃C) が Cu の析出を促進、もしくは析出サイトを規定し、約 0.05mass%C が共存することで {111} <110>型再結晶集合組織が最も顕著に発達することが明らかになっている。

山田ら¹⁰⁾は、連続焼鈍による深絞り用冷延鋼板に用いられる鋼に炭窒化物形

成元素として Ti を添加した、Ti 添加型極低炭素冷延鋼板いわゆる Interstitial Free Steel(IF 鋼)において、市中スクラップから混入する Cu, Ni, Cr および Sn が材質へ及ぼす影響を明らかにし、Fig. 3 に示したように、各添加元素の原子半径で決まり、Fe との原子半径との差に比例することを示した。原子半径差の小さい Cu, Ni, Cr と原子半径差の大きい Sn とでは異なる影響を示すことを明らかにし、Sn は引張強さを大きくするものの、 Δr 値が大きな負の値を示し、 r 値を顕著に低下させるとした。いずれにおいても、Cu の有用性を示しており、今後の更なる自動車燃費向上のための、自動車軽量化、自動車用鋼板の高強度化の波はとどまる所を知らず、鋼材にとって非常に有効かつ重要な元素 Cu の使用は拡大の一途を辿ると考えられる。

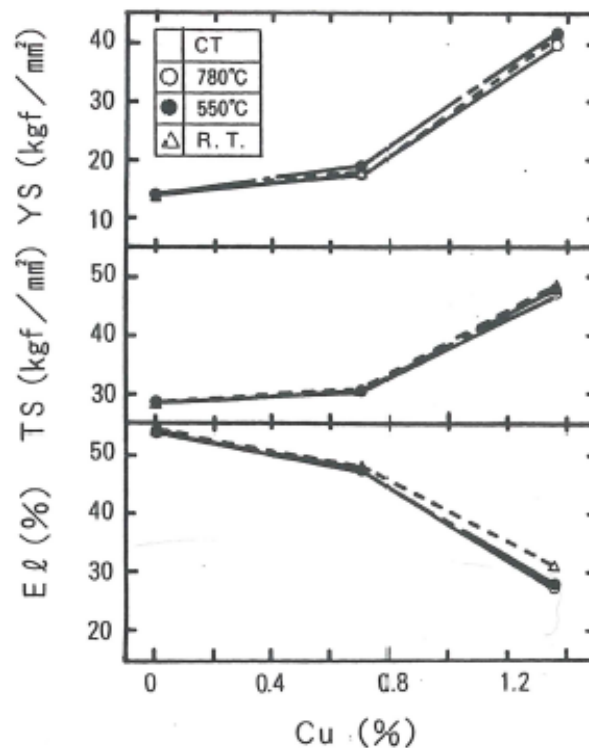


Fig. 2. Effect of copper content and coiling temperature on mechanical properties of continuously annealed Ti-IF steels aged for 300s at 550°C after recrystallization.³⁾

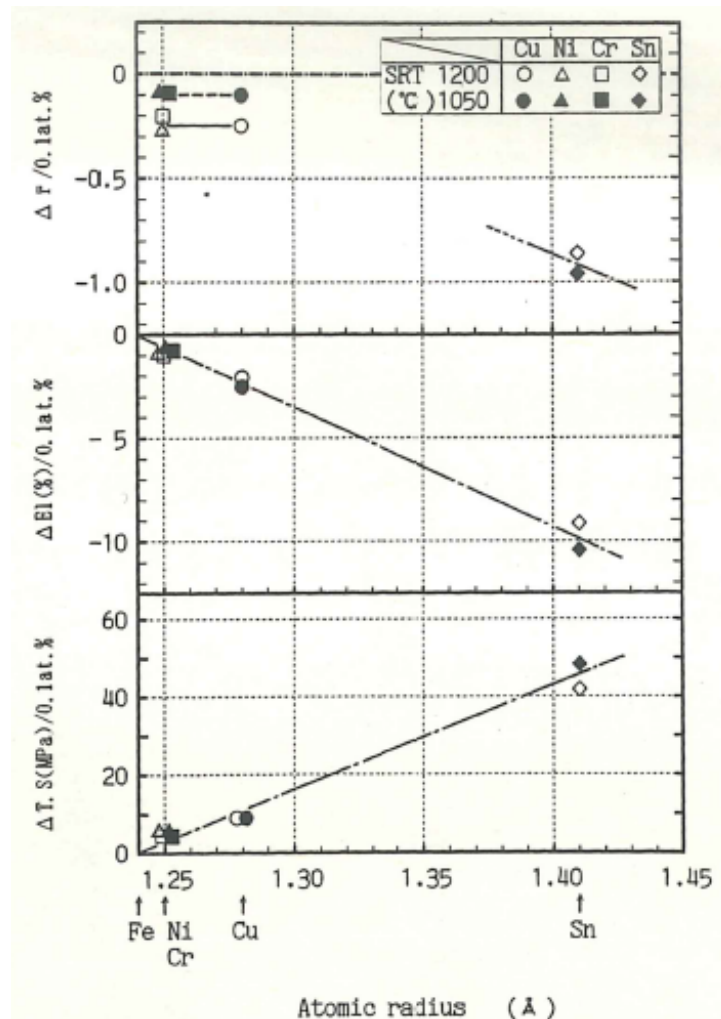


Fig. 3. Relations between atomic radius of Cu, Ni, Cr and Sn, and changes per their atomic percents in tensile strength ($\Delta T. S$), elongation (ΔEl) and r-value (Δr -value) of Ti-added extra low C steel sheets.¹⁰⁾

一方、Sn は電磁鋼板においては有益なインヒビター元素として使用されており、引張特性や冷間鍛造には害を与えないことが分かっている¹¹⁾。Leslie ら¹²⁾ は Fe-0.015mass%Sn 合金において、冷延圧下率 60% で圧延を行ったのちの焼鈍で、Fe-P 合金、Fe-Sb 合金よりも再結晶が起こりにくいことを示し、またその再結晶挙動は Fe-Sb 合金と同様、熱履歴の影響を受けにくいことも示した(Fig. 4)。このように、材料特性に及ぼす Sn の影響は明確化されてきている。

従って、Cu が Sn などとともに示す赤熱脆性で、鋼材表面品質の劣化を解決

することができ、無害化できれば、今後、更に Cu を積極的に使用し、混入する Sn をも併せて考慮した高強度鋼板の開発が可能となる。

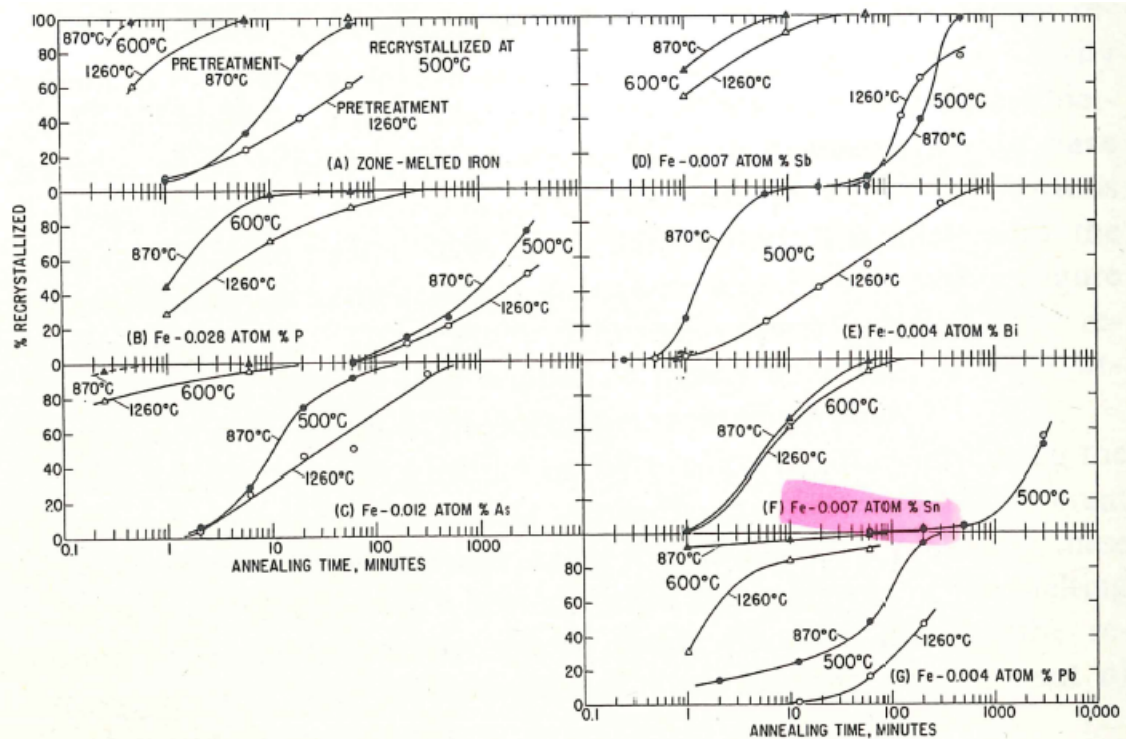


Fig. 4. Recrystallization of high purity iron and dilute alloys at 500 and 600°C, levitation melted, cold rolled 60%, annealed at 870°C or at 1260°C, cold rolled 60%.¹²⁾

3. 鋼中トランプ元素 Cu の熱間脆性、無害化に関する既往の研究と課題

① 鋼中トランプ元素 Cu の熱間脆性に関する既往の研究と課題

鋼中トランプ元素 Cu(もしくは Cu + Sn)によって引き起こされる熱間脆性に関して、多くの研究¹³⁻¹⁹⁾がなされている。これら既往の研究によると、高温の酸化雰囲気下で、Cu の鉄オーステナイト相への固溶度が小さくなるため鋼の表面に液体として析出し、オーステナイト粒界に侵入して、熱間脆性の原因となり、Sn は同時に存在することで脆性を助長する¹³⁻¹⁵⁾ことが明らかになっている。Born¹³⁾は、0.2mass%Cu 程度を超えると表面割れが顕著になり、1273K を超えて 1373K が割れのピークであることを示した(Fig. 5)。Melford¹⁴⁾は、1373K

以上で Cu のオーステナイトへの溶解度が小さくなり、液体 Cu が析出し脆性に繋がり、Sn はこの溶解度を小さくする影響があり脆性を助長することを示した。Nicholson ら¹⁵⁾は、オーステナイト中 Cu の溶解度を小さくするため Sn は Cu 脆化を助長するが、Cu が存在しなければ Sn 単独では脆性を発現しないことを示した(Fig. 6)。

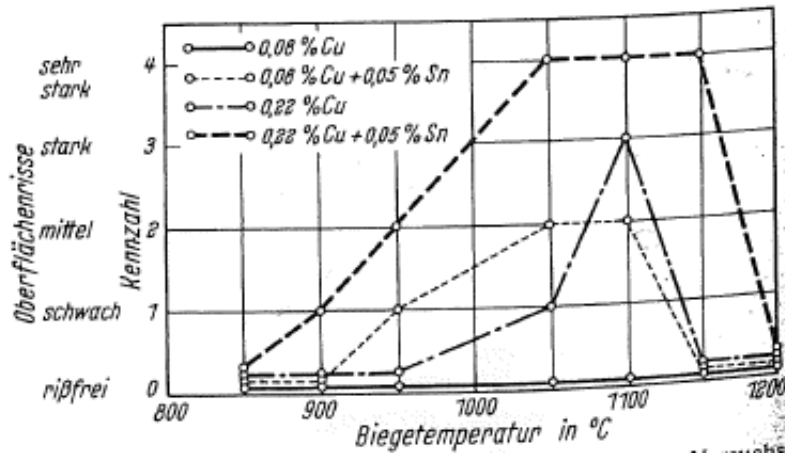


Fig. 5. Effect of copper and tin on surface hot shortness.¹³⁾

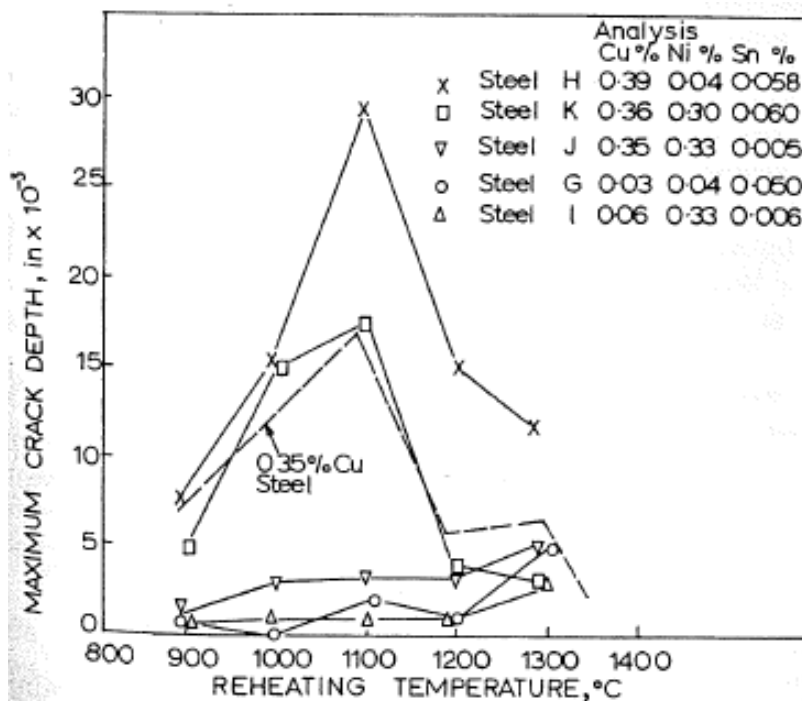


Fig. 6. Effect of nickel and tin on surface hot shortness.¹⁵⁾

また、更に炭素鋼における、この液体 Cu の粒界侵入メカニズムと割れの進展について詳細な研究¹⁶⁻¹⁹⁾が行われた。梶谷ら¹⁶⁾は、割れと歪との関係を把握するために、これまで一般的に行われてきた熱間曲げ試験機ではなく、一軸引張であるグリーン試験機を用いて実験を行い、割れは 1323K 以上で発生し、脆化温度の上限は Cu 濃度につれて高温側に広がることを示した。割れが高温側で抑制されるのは、表面に生成した酸化スケール中に Si 濃度が高い液相が生成し、液体 Cu を取り込むためであることを示した(Fig. 7)。また、Cu 脆化の支配的な要因は、割れが深さ方向へ進展するステージであり、その時に液体 Cu が粒界に侵入することであると示した。

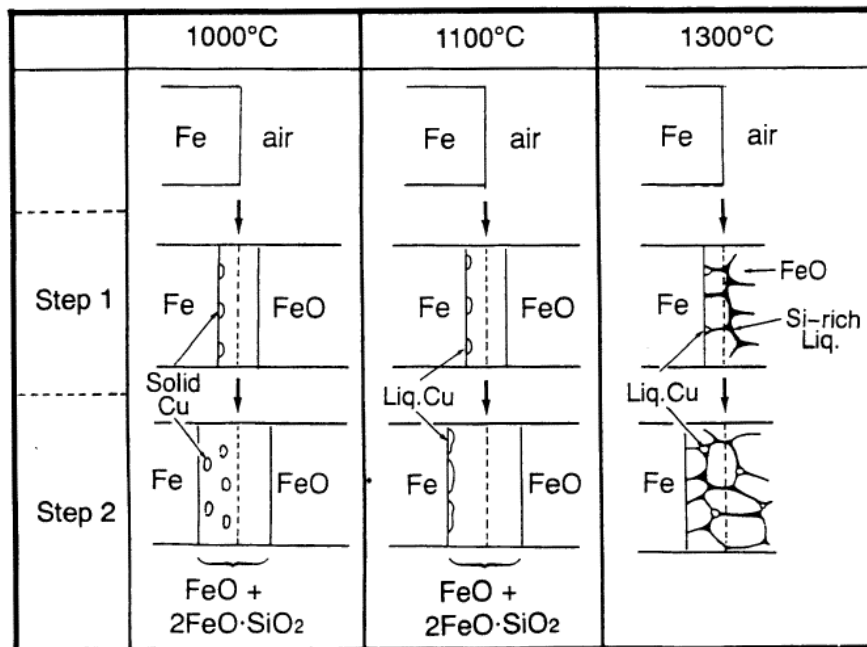


Fig. 7. Copper precipitation mechanism during oxidation of steel.¹⁶⁾

Imai et al.¹⁷⁾は、0.3%Cu-0.04%Sn 鋼を用いて高温酸化雰囲気中で保持し、生成するスケールと鉄界面に生じる Cu-Sn 含有液相について、熱力学計算を行って考察した。報告のある Cu と Sn の γ Fe 相中の 1100°C での拡散係数、 $D_{Cu}=9.6 \times 10^{-16}(\text{m}^2/\text{s})$ ²⁰⁾、 $D_{Sn}=1.9 \times 10^{-14}(\text{m}^2/\text{s})$ ²⁰⁾を用いた。高温で鉄が選択酸化されて、スケールと鉄界面に Cu 含有液相が観察されても、Sn 単独相が観察されないのは、Cu の拡散係数は、Sn の拡散係数の約 1/1000 程度と小さく、Sn は鉄中へ拡散す

るためであるとした。そして、加熱時間に相当する $7200s(=2h)$ における、Cu、Sn それぞれの拡散距離 $d_{Cu}=(D_{Cu} \cdot t)^{0.5}=2.6\mu m$ 、 $d_{Sn}=(D_{Sn} \cdot t)^{0.5}=12\mu m$ を示し、Cu 液相がスケールと鉄界面に存在し続けることに対し、Sn は γ Fe 中、あるいは α Fe 中に速やかに拡散する (α Fe 中 $D_{Sn}=7.9 \times 10^{-13}(m^2/s)$)²⁰⁾ と説明した。Fig. 8 に $1100^\circ C$ で計算した Fe-Cu-Sn 3 元系状態図を示した¹⁷⁾。高温酸化雰囲気中で鉄が選択酸化されている間に Cu が濃化し(line 'ab')、熱力学計算で求めた γ Fe 中への Cu 固溶限 8% (point 'c', Fe-Cu-Sn 系では 5% (point 'b')) となり、0.3%Ni 添加(Fig. 9) では固溶限が大きくなり、12% (point 'd') を超えると液体 Cu が生成、界面に存在する。Ni 無しよりも 0.3%Ni 鋼では鉄側界面 Cu 濃度が大きい(固溶限が大きいこと)に因る)ことから、フィックの第一法則に従い鉄中に早く拡散していく現象を示した(Fig. 10)。このように液体 Cu(-Sn)相の界面生成、存在量に差が出ることで、熱間脆性が発現し、Ni 添加で抑制されるとした。

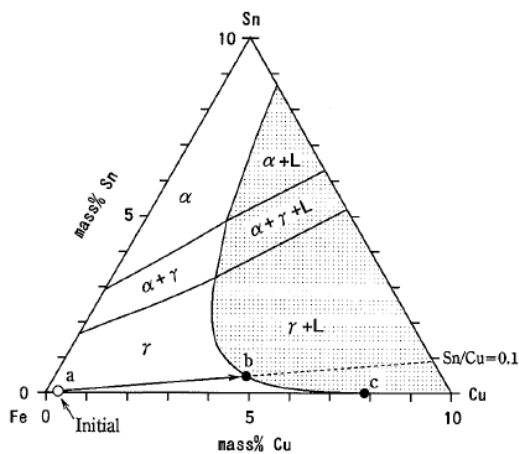


Fig. 8. Isothermal section of Fe-Cu-Sn ternary system at $1100^\circ C$ in Fe rich corner.¹⁷⁾

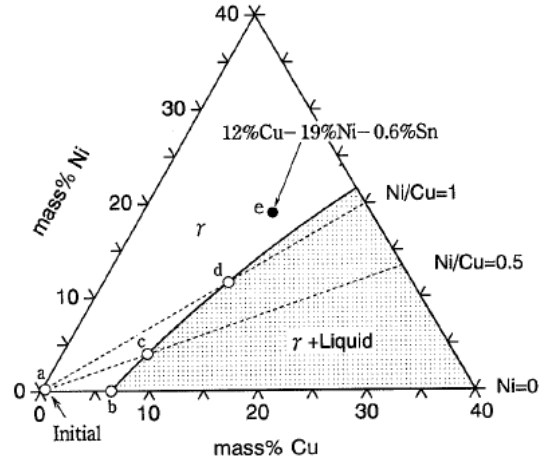


Fig. 9. Soidus for Fe-Cu-Ni-Sn quaternary system projected on X-Cu-Ni(X=Fe+Sn) ternary system at $1100^\circ C$, Cu=50% and Sn=5% were used in calculation.¹⁷⁾

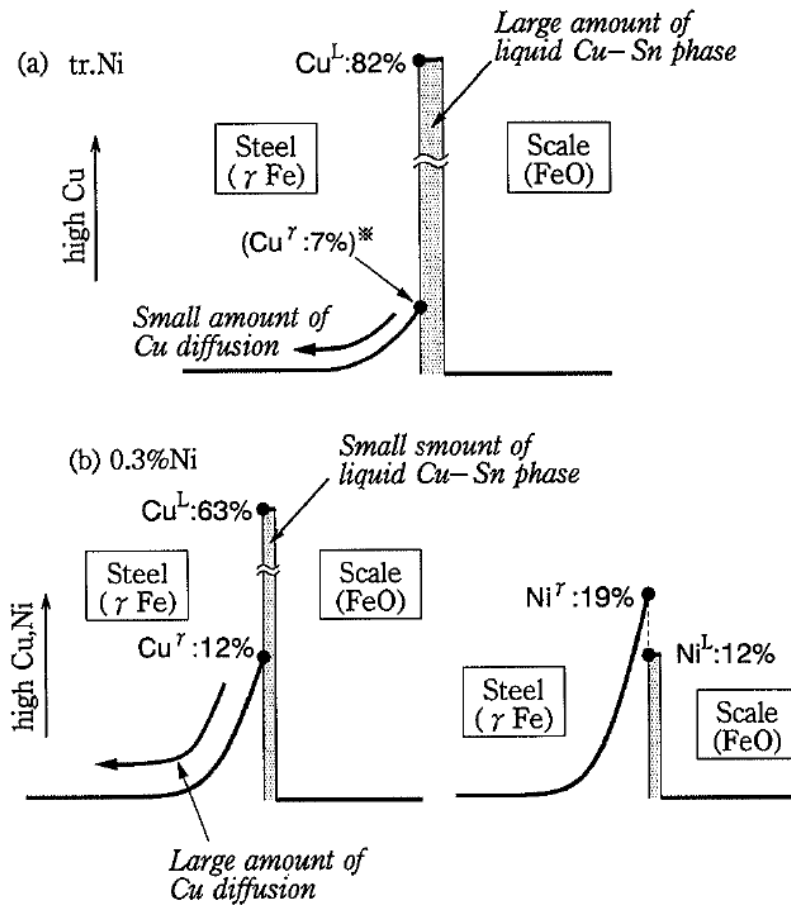


Fig. 10. Schematic illustration for decreasing the amount of liquid Cu-Sn phase by Ni addition to 0.3%Cu-0.04%Sn bearing steel. ¹⁷⁾

これらトラップエレメント Cu(もしくは Cu + Sn)の熱間脆性に関する既往の研究をまとめると、以下のようなことが明らかにされている。

- (1) スラブ、もしくは鋼材が、連铸機内、もしくは加熱炉内で長時間、高温での酸化雰囲気下で保持され、スラブ、もしくは鋼材の表面が酸化される。
- (2) 鉄の表面が酸化されて、酸化鉄(スケール)が生成する際、Cu、もしくは Sn は鉄よりも貴な元素であるため酸化されず鉄が優先酸化され、鉄中に Cu、もしくは Sn が濃縮する。
- (3) Cu、もしくは Sn は鋼中に濃化して、鉄への固溶限を超えると析出する。その際、1373K 以上の高温状態で Cu、もしくは Sn、あるいは濃縮した合

金の融点を超えると Cu、もしくは Sn、あるいは濃縮した合金の濃化液相を生じる。Sn は、オーステナイト中 Cu の溶解度を小さくするため液体 Cu(+Sn)が生成しやすくなり、Sn は Cu 脆化を助長するが、Cu が存在しなければ Sn 単独では脆性を発現しない。

- (4) これらの融液が、高温オーステナイト結晶粒界に侵入し、熱間圧延において脆性を示し、割れが深さ方向へ進展することで、表面割れを生じる。

既往の研究で明らかにされたメカニズムから、この熱間脆性における抑制技術は、(2)における酸化鉄(スケール)との反応の制御、(3)において Ni を添加することによる鉄への固溶限の制御、C, Cu, Sn, Ni, Si¹⁸⁾, P¹⁸⁾濃度の影響、液体 Cu 析出温度の制御、高融点化等が大多数である。また、柴田ら¹⁹⁾は(4)における表面割れの過程での研究で、オーステナイト結晶粒を小さくすることを提言した。しかし、実連铸機内での実プロセスを考えると、炭素鋼の高温スラブが対象であるため、Cu の侵入を抑制するために、実铸片のオーステナイト結晶粒径を小さくすることは困難である。

以上のように、Cu の鉄への固溶限拡大に関する研究とその抑制効果に関する研究は多く行われてきたが、液体 Cu が高温析出する現象に関する研究²¹⁾は少なく、そして、その現象に基づいた熱間脆性を抑制するプロセスメタラジーに関する研究は、未だ数少ない。

②非金属介在物 MnS を用いた鋼中トランプエレメント Cu の不均質核生成による無害化と材質に関する既往の研究と課題

長谷川ら²¹⁻²⁴⁾は、オキサイドメタラジー^{例えば 25)}の考え方を利用して、Fe-C-Cu 合金²¹⁾系、Fe-C-Si 合金²²⁻²⁴⁾系での MnS の高温析出挙動をレーザー顕微鏡で観察する実験を行った。オキサイドメタラジーは、微細な酸化物を意図的に鋼中に微細分散させ、粒内フェライト等の不均質核生成サイトとして用いて金属組織の微細化を行い、材質特性の向上等の目的に利用するものである。これらの酸化物上には、硫化物、窒化物、りん化物等も優先析出するため、S や P などの不純物の固定無害化に寄与できる可能性がある。非金属介在物 MnS が、粒内フェライト生成核となることも知られている。

Fig. 11 に Fe-C-Cu 合金系の結果²¹⁾を示す。MnS を核生成サイトとして Cu が

析出したと判断した。そして、古典的核生成理論を用いて計算し、MnS の存在下では析出物増加温度が上昇する現象を説明し、MnS が生成することによって、接触角が小さくなった効果と考えられるとした。

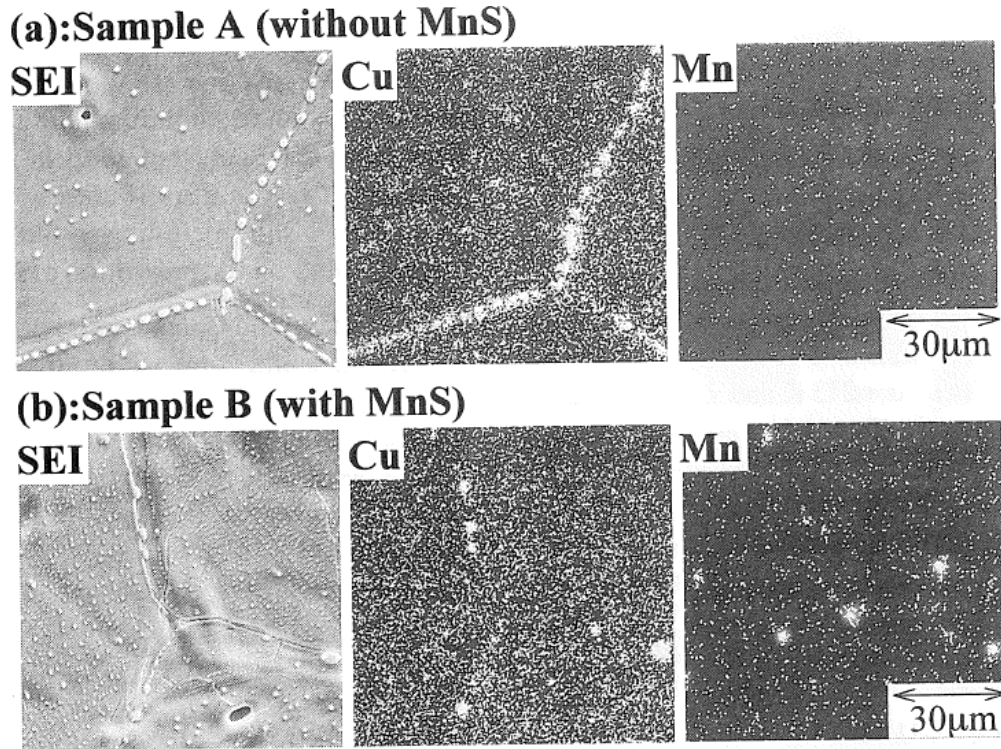


Fig. 11. SEM micrographs and characteristic X-ray images of Cu and Mn in Fe-10mass%Cu alloys.²¹⁾

以上のように、Cu 無害化を視野にいれた Mn, S の影響、鋼中非金属介在物 MnS による不均質核生成の影響について、一つの研究がなされてはいるが、連続冷却実験を行っており、液体 Cu の核生成挙動、すなわち液体 Cu の高温析出挙動は未だに把握されていない。また、不均質核生成による Cu 無害化への Sn の影響や、Cu 無害化と熱間脆性の関係についても明らかにされておらず、未だに全貌が解明されたとはいえない。従って、MnS を用いた不均質核生成による Cu 析出挙動解明は、新たな Cu 無害化技術と熱間脆性抑制プロセスメタラジー技術開発の視点からも重要である。

既往の材質に関する研究において、特に、自動車車体に適用される高強度鋼板²⁶⁾においては、高いプレス成形性が求められ、近年では延性（均一伸び）と穴拡げ性（伸びフランジ特性）の両立が課題である。穴拡げ性の第一の支配因

子はマイクロ組織の均一度、マイクロ組織間強度差である²⁷⁾が、他の有力な支配因子として鉄炭化物（セメンタイト）や MnS などの鋼中非金属介在物²⁸⁻³⁴⁾が挙げられる。

小指ら³⁰⁾は、Cu, Ni を同時に添加した構造用鋼の延性、靱性に与える非金属介在物の影響について研究し、Fig. 12 に示す 2 段階の延性破壊メカニズムを提唱した。最初に、圧延方向に伸長したいわゆる A 系の MnS 介在物等の割れやフェライト-非金属介在物界面の剥離が見られ、試験片にネックが発生した以降は、急激に非金属介在物の損傷が進行する。破断寸前には、ほとんど全ての伸長した A 系非金属介在物は、引張軸方向の割れとなっているものが多い。この軸方向割れが実効断面積を減少させる機構と、微小介在物の周囲の micro void の合体が破断を促進する機構によると考えられている。しかしながら、小指らは光顕観察による手法を用いているため、非金属介在物の同定は行っておらず、Cu と MnS の関係についての言及はない。また、自動車車体に適用される高強度鋼板に必要な穴抜け性（局部延性）と非金属介在物 MnS との関係は、未だ明らかにされていない。

Cu 無害化のために、MnS による Cu の不均質核生成を利用するには、Mn, S 濃度に上限がある、もしくは、非金属介在物である MnS の望ましい析出状態等があると考えられるが、未だに明らかにされていないことが課題である。

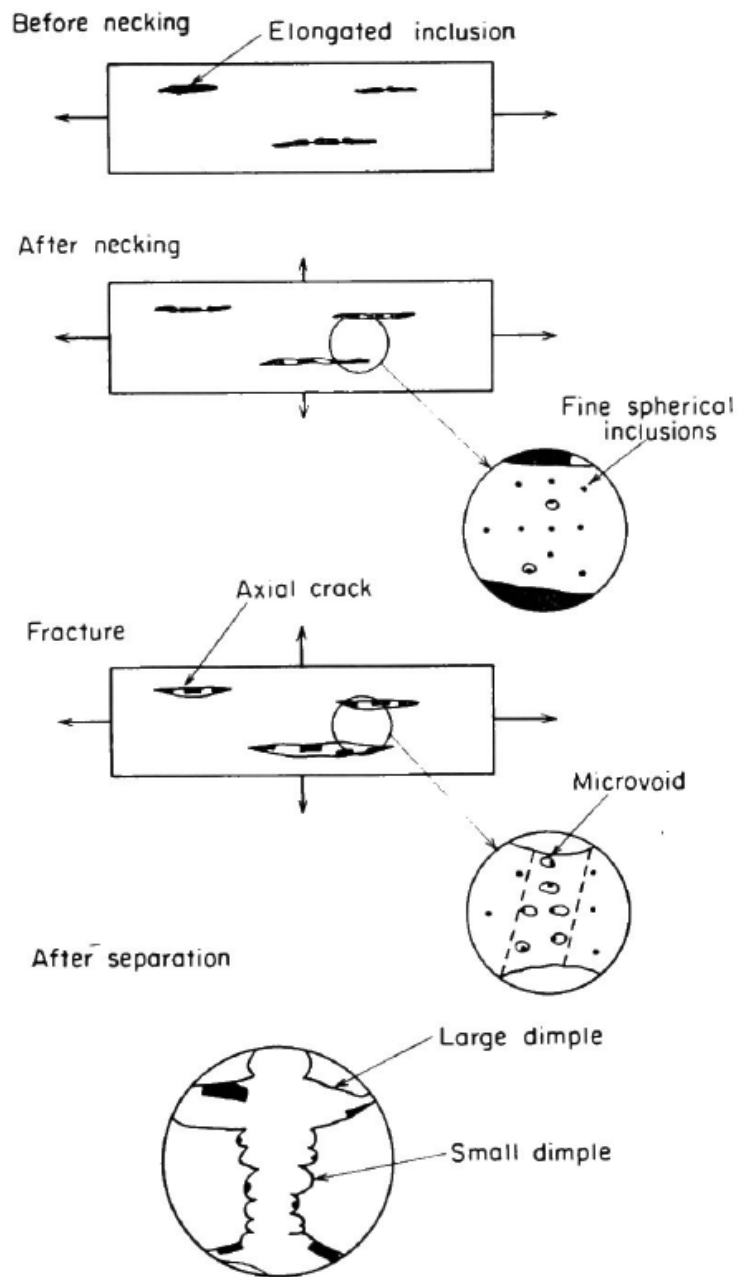


Fig. 12. Schematic representation of the two-stage ductile fracture mechanism.²⁹⁾

③鋼中トランプ元素 Cu の無害化に関する既往の研究と課題

現行の製鉄プロセスにおいては、トランプ元素 Cu による熱間脆性抑制プロセスは未だに存在せず、Ni を添加して Cu(Cu + Sn) の鉄への固溶限を広げて、割れを最小にする技術が使用されている。高合金系で表面割れが生成する場合は、歩留を落として製造したスラブのグラインダー手入れが必要となっている。

武田³⁵⁾は、プラズマや電磁気技術を用いた鋳片表面の改質プロセスを考案した。著者ら³⁶⁻⁴¹⁾は、このプロセス技術を用いて、鋳片表層改質によるトランプ元素 Cu の無害化研究を行い、鋳片表層部を熔融して Ni をワイヤ添加する研究を行った。著者らが研究を行った実験装置を Fig. 13 に示す。トランプ元素 Cu 等による熱間脆性が鋳片表面の課題であるとする、鋳片表層部に Ni を添加して表層のみを改質することで、熱間脆性を改善することができるのではないかとこの仮説に基づいて研究を行ってきた。しかしながら、未だに実鋳片を熱間圧延して、Cu による熱間脆性を抑制できるところまでは確認できていない点が課題である。

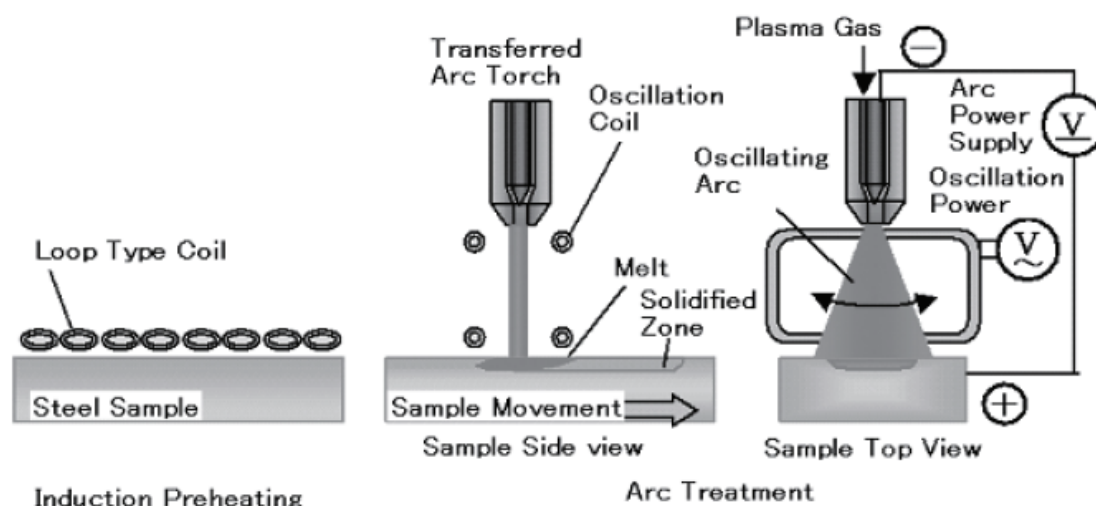


Fig. 13. Schematic illustration of experimental apparatus and sequential procedure.³⁷⁾

4. 本研究の目的

①本研究の着眼点

今後の製鉄業における省エネルギー、省資源及び省 CO₂、及び、自動車燃費向上に資する自動車軽量化、自動車用鋼板の高強度化を鑑みて、重要な強化元素を含む老廃スクラップ等を制約なく使用し、有効利用するために、有害元素、不要な元素、かつ有効元素、具体的には、代表的な鋼中トランプ元素 Cu(Cu+Sn) によって引き起こされる赤熱脆性を、不均質核生成によって無害化する研究を行う。

その際、鋼中非金属介在物として MnS に着眼し、液体 Cu が高温析出する現象、液体 Cu の核生成挙動、ならびに Sn の影響、そして、それらの現象解明に基づいた析出制御に着眼点をおいて熱間脆性、熱間延性等の材質特性との関係について研究する。

また、鋼中非金属介在物 MnS に着眼した現行存在していない、トラップエレメント Cu による熱間脆性を抑制する新プロセス、表面改質プロセスメタラジー研究を行い、実铸件を熱間圧延し熱間脆性を抑制できることを確認し、新プロセスを提案する。

② 本研究の目的と構成

本研究では、鋼中トラップエレメント Cu(Cu +Sn) によって引き起こされる赤熱脆性を、不均質核生成によって無害化する研究に取り組む。その際、Fe-Cu 2元系状態図(Fig. 14⁴²)において、1423K, Fe-10%Cu 組成で示される γ Fe 相-液体 Cu 共存組成で γ Fe 中から液体 Cu が析出する現象を再現できると仮定して、その後の降温過程における析出現象を詳細に調査する手法を考えた。その時、オキサイドメタラジーの考え方に着目し、鋼中非金属介在物である MnS 析出物を用いて不均質核生成によって、液体 Cu が高温析出する現象、液体 Cu の核生成挙動、ならびに Sn の影響を詳細に調べ、その現象、挙動を明らかにするとともに、液体 Cu を不均質核生成させるための非金属介在物として MnS に着眼し、Cu と MnS の関係、穴抜け性（局部延性）、材質制御と非金属介在物 MnS との関係、望ましい析出形態について、明確化する研究を行う。こうして解明した現象に基づいた熱間脆性抑制新工業化プロセスの提案、実現可能性と熱間脆性の抑制効果を確認する。本論文の主張として、第 1 章序論に続けて、第 2 章から第 7 章の 6 つの章で構成する。本論文の構成を Fig. 15 に示す。

第 1 章は序論として、本研究の背景、必要性、そして既往の研究と課題について述べて、本研究における中心的な考え方である鋼中非金属介在物である MnS 析出物を用いた不均質核生成の概要を述べ、本研究の目的、構成を明確化した。

第 2 章から第 4 章において、既往の研究で明らかにされている、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高

温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、合金系を変化させた一連の研究を行い、鋼中非金属介在物 MnS, Cu の高温析出挙動解明と MnS 析出制御による Cu 無害化提案・検証を行う。

第 2 章では、Fe-Cu 系合金を用いて、Cu、MnS の高温析出挙動を調査し、MnS による Cu の不均質核生成について検討した結果を報告する。

第 3 章では、Fe-C-Sn 系合金を用いて、CuS、MnS の高温析出挙動を調査し、MnS による Cu の不均質核生成に与える Sn の影響について検討した結果を報告する。

第 4 章では、Fe-Cu-Sn 系合金を用いて、Cu、Sn、MnS の高温析出挙動を調査し、MnS による Cu、Sn の不均質核生成について検討した結果を報告する。

第 5 章では、鋼中非金属介在物 MnS の析出制御による材質制御の可能性の提案を行うために、MnS の析出形態の制御による局部延性の向上について調査し、材質制御の為に望ましい MnS の析出について検討した結果を報告する。

第 6 章では、MnS を用いた不均質核生成と表層 Ni 添加による鋼中トラップエレメント Cu の無害化について調査し、熱間脆性抑制新工業化プロセスの提案、実現可能性と熱間脆性の抑制効果について検討した結果を報告し、無害化実用プロセス開発を展望、Cu 無害化研究を展望する。

第 7 章では、本研究のまとめとして、以上の知見を総括する。

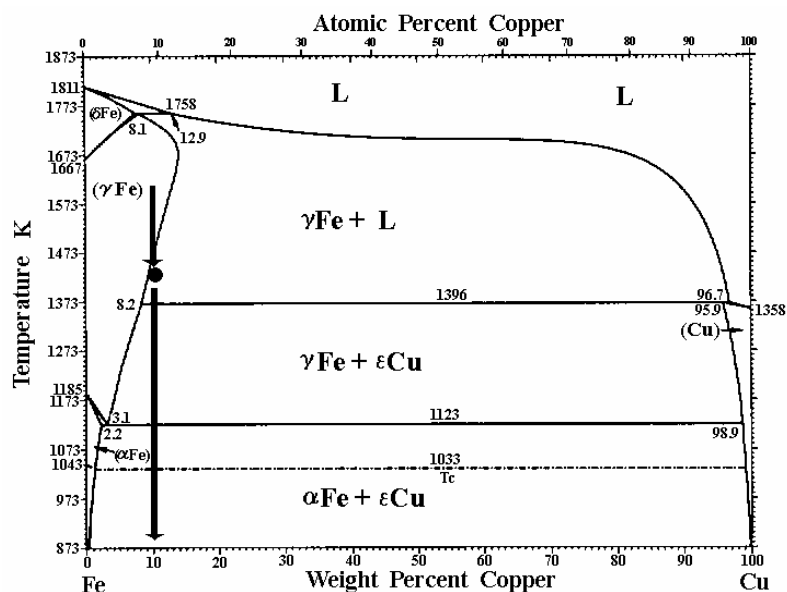


Fig. 14. Equilibrium phase diagram of Fe-Cu binary system. ⁴²⁾

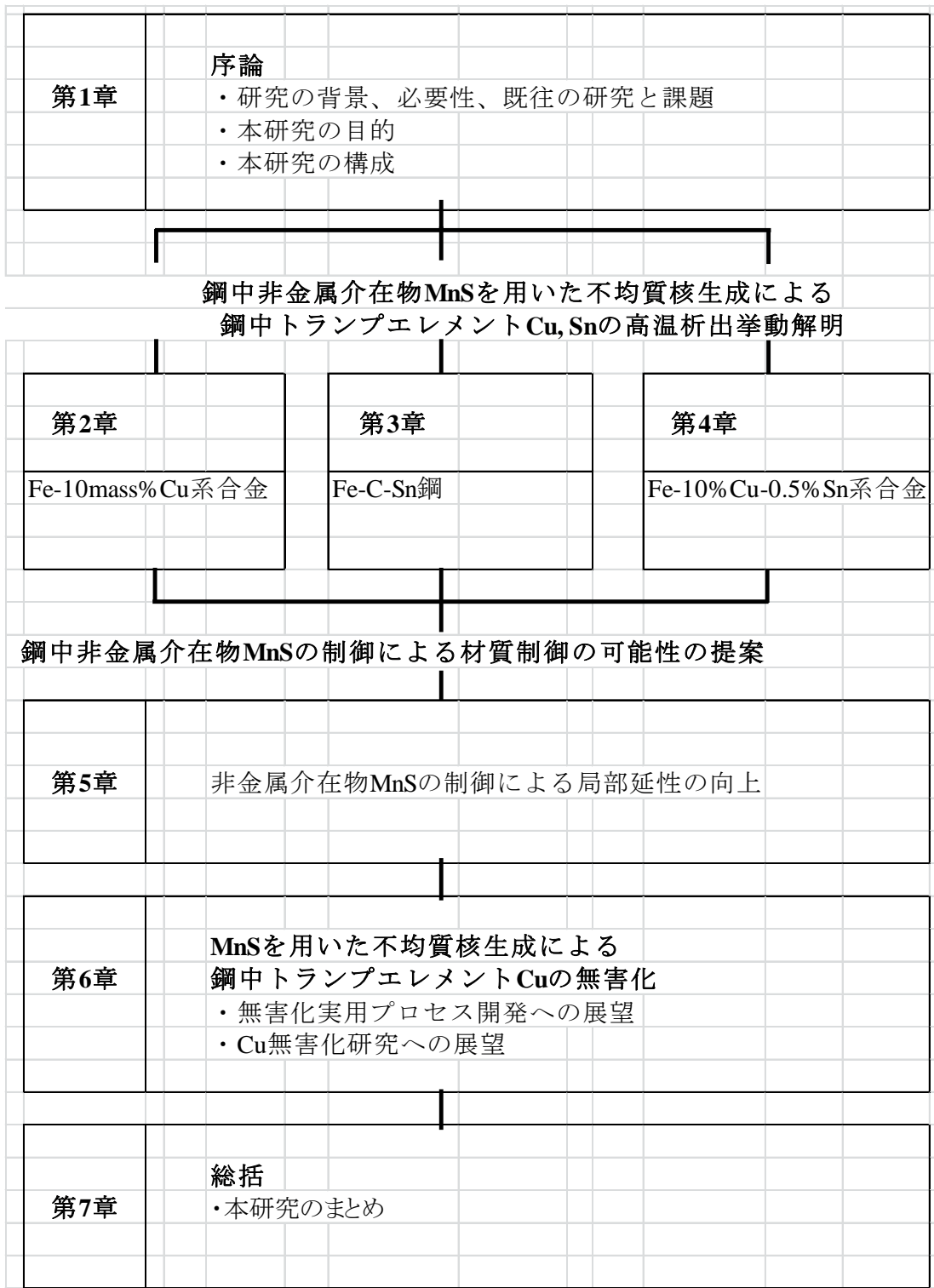


Fig. 15. Structure of this dissertation.

第1章の参考文献

- 1) 下村泰人、林 誠一: ふえらむ, Vol. 10 (2005), 479.
- 2) 林 誠一: 重要性増す鉄スクラップ、(株)日鉄技術情報センター、(2005).
- 3) H. Kishida and O. Akisue: *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 759.
- 4) K. Nakashima, Y. Futamura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, 42(2002), 1541.
- 5) S. Takaki, M. Fujioka, A. Aihara, Y. Nagataki, T. Nomura and H. Yaguchi: *Mater. Trans.*, 45 (2004), 2239.
- 6) R. L. Rickett and W. C. Leslie: *Trans. Am. Soc. Met.*, 51(1959), 310.
- 7) H. Abe, T. Suzuki, F. Togawa and N. Miyasaka: *Tetsu-to-Hagane*, 60(1974), 1496.
- 8) 阿部秀夫: 鉄鋼薄板の再結晶および集合組織, 鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会編, (1974), 135.
- 9) H. Era, M. Shimizu and T. Hiruta: *Tetsu-to-Hagane*, 70(1984), 1946.
- 10) T. Yamada, M. Oda and O. Akisue: *Tetsu-to-Hagane*, 79(1993), 973.
- 11) A. Ohmori, A. Matsuzaki and K. Amano: *ISIJ Int.*, 37(1997), 302.
- 12) W. C. Leslie, J. T. Michalak and F. W. Aul: *Iron and Its Dilute Solid Solutions*, ed. by C. W. Spencer and F. E. Werner [Interscience], (1963), 119.
- 13) K. Born: *Stahl Eisen*, 73(1953), 1268.
- 14) D. A. Melford: *J. Iron Steel Inst.*, 200(1962), 290.
- 15) A. Nicholson and J. D. Murray: *J. Iron Steel Inst.*, 203(1965), 1007.
- 16) T. Kajitani, M. Wakoh, N. Tokumitsu, S. Ogibayashi and S. Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagane*, 81(1995), 185.
- 17) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: *ISIJ Int.*, 37(1997), 217.
- 18) S. Seo, K. Asakura and K. Shibata: *ISIJ Int.*, 37(1997), 240.
- 19) K. Shibata, S. Seo, M. Kaga, H. Uchino, A. Sasanuma, K. Asakura and C. Nagasaki: *Mater. Trans.*, 43 (2002), 292.
- 20) H. Oikawa: *Tetsu-to-Hagane*, 68(1982), 1489.
- 21) H. Hasegawa, K. Nakajima and S. Mizoguchi: *ISIJ Int.*, 43(2003), 1021.

- 22) H. Hasegawa, K. Nakajima and S. Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagane*, 87(2001), 433.
- 23) H. Hasegawa, K. Nakajima and S. Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagane*, 87(2001), 700.
- 24) H. Hasegawa, K. Nakajima and S. Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagane*, 88(2002), 493.
- 25) J. Takamura and S. Mizoguchi: *Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong.*, Tokyo, Vol. I (1990), 591.
- 26) 高橋 学: *まてりあ*, 10(2004), 819.
- 27) D. Maeda, Y. Suwa, T. Matsuno, N. Yoshinaga and K. Seto: *CAMP-ISIJ*, 22(2009), 1327, CD-ROM.
- 28) T. Gladman, B. Holmes and I. D. McIvor: *Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel*, *Proc. of Conf. British Steel Corp. and the Iron and Steel Inst.*, Iron and Steel Inst., London, (1971), 68.
- 29) T. J. Baker and J. A. Charles: *Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel*, *Proc. of Conf. British Steel Corp. and the Iron and Steel Inst.*, Iron and Steel Inst., London, (1971), 79.
- 30) I. Kozasu, T. Shimizu and H. Kubota: *Tetsu-to-Hagane*, 57(1971), 2029.
- 31) I. Kozasu: *Tetsu-to-Hagane*, 61(1975), 2998.
- 32) G. Le Roy, J. D. Embury, G. Edward and M. F. Ashby: *Acta Mater.*, 29(1981), 1509.
- 33) Y. Suwa, D. Maeda, T. Matsuno, S. Hirose, N. Yoshinaga and K. Seto: *CAMP-ISIJ*, 22(2009), 1329, CD-ROM.
- 34) I. Uchiyama and M. Sumita: *Tetsu-to-Hagane*, 51(1965), 1624.
- 35) K. Takeda: *Kouon Gakkai-shi*, 16(1990), 357.
- 36) S. Takeuchi, K. Yamamoto, T. Toh, K. Umetsu, H. Hamatani, J. Tanaka and K. Takeda: *High Temp. Mat. Proc.*, 10, 525 (2006).
- 37) K. Yamamoto, T. Toh, S. Takeuchi, H. Hamatani and J. Tanaka: *The 5th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials*, 2006, Sendai, Japan, *ISIJ*, 714.
- 38) K. Yamamoto, S. Takeuchi, H. Hamatani, J. Tanaka and T. Toh: *CAMP-ISIJ*, 20(2007), 818.
- 39) K. Yamamoto, H. Hamatani, S. Takeuchi, K. Umetsu, T. Toh and J. Tanaka:

CAMP-ISIJ, 21(2008), 1206.

40) K. Yamamoto, H. Hamatani, S. Takeuchi, K. Umetsu, K. Tsunenari and T. Toh:
CAMP-ISIJ, 22(2009), 905.

41) T. Toh, K. Yamamoto, S. Takeuchi, H. Hamatani, K. Umetsu and K. Tsunenari:
The 6th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 2009,
Dresden, Germany, 223.

42) Edited by H. Baker: ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ASM
International, Ohio, (1992), 2-168.

第2章 MnS を用いた Fe-10mass%Cu 系合金における Cu の高温析出挙動

1. 緒言

第1章の序論に述べた通り、製鋼工程の主原料として鉄スクラップを使用する際、鉄スクラップ中の有害元素、または不要な元素が溶鋼に混入してくるため、リサイクル量が制限される。その代表的な元素であるトランプエレメント Cu は、Sn などとともに、一旦、溶鋼中に混入すると精錬で除去することが非常に困難であり、その鋼中濃度が増加すると熱間脆性の原因となり、鋼材の表面品質を劣化させたり、材料特性を悪化させたりする問題を引き起こす。

Born¹⁾は、0.2mass%Cu 程度を超えると表面割れが顕著になり、1273K を超えて 1373K が割れのピークであることを示し、Melford²⁾は、1373K 以上で Cu のオーステナイトへの溶解度が小さくなり、液体 Cu が析出し脆性に繋がり、Sn はこの溶解度を小さくする影響があり脆性を助長することを示した。梶谷ら³⁾は、液体 Cu の粒界侵入メカニズムと割れの進展について詳細な研究を行い、割れは 1323K 以上で発生し、脆化温度の上限は Cu 濃度につれて高温側に広がることを示し、歪によって表面に生じた割れに液体 Cu が粒界に侵入するとした。この液体 Cu の高温析出が熱間脆性の原因であるというメカニズムに基づいて、長谷川ら⁴⁾は、Fe-C-Cu 合金系での高温析出挙動をレーザー顕微鏡で観察する実験を行い、MnS を核生成サイトとして Cu が析出したと判断した。

以上のように、熱間脆性の原因を高温での液体 Cu の析出だとするいくつかの既往の研究はあるが、液体 Cu の核生成挙動、すなわち液体 Cu の高温析出挙動は未だにとらまえていない。また、Cu 無害化を視野にいれた Mn, S の影響、鋼中非金属介在物 MnS による不均質核生成について、一つの長谷川ら⁴⁾の研究がなされてはいるが、連続冷却実験で非平衡状態のまま液体 Cu が生成することなく降温している可能性があり、液体 Cu の高温析出挙動を実験的にとらえることが出来ていない。本章から第4章において、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、合金系を変化させた一連の研究を行い、鋼中非金属介在物 MnS, Cu の高温析出挙動解明と MnS 析出

制御による Cu の無害化提案とその検証を行う。まず、本章では、Fe-10mass%Cu 系合金をベースに Mn, S を添加した 2 種類の試料を用いて、(γ Fe+L)二相共存域で等温保持することにより、液体 Cu の核生成挙動を調査し、Cu の不均質核生成挙動に及ぼす MnS の影響について検討した。高温での観察実験に主眼を置き、その後の電顕観察によって現象を裏付けることとした。また、鋼中非金属介在物 MnS による Cu の不均質核生成挙動を考察するために、硫化 Mn 焼成物を作成し、Cu との濡れ性について、実験を行い検討した。

2. 実験方法

2.1. レーザー顕微鏡観察実験

電解鉄と所定の合金原料約 100g を混合し、タングステン電極アーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で、2 種類の供試材 A, B を溶製した。この 2 種類の供試材 A, B の化学成分を Table 1 に示す。Cu 濃度は A, B いずれの供試材も約 10mass% であり、B には Mn, S を添加してある。その供試材から、 ϕ 4.3mm \times 2mm のレーザー顕微鏡観察用の円柱状試料を切り出し、鏡面研磨を行った。実験装置として Fig. 1 に示す赤外線イメージ炉と組み合わせた共焦点走査型レーザー顕微鏡を用い「その場」観察実験を行った。これにより試料をアルゴンガス雰囲気下で加熱・冷却しながら観察することができる。等温保持実験として Fig. 2 に示す温度条件で、昇温速度 1.7K/s で加熱、1613K で 1.2ks 溶体化処理後、0.33K/s で降温、1423K で 3.6ks 等温保持後、0.33K/s で降温した。レーザー顕微鏡観察は連続的に行っており図中の(a)~(e)で示した時点の画像を実験結果として示す。また、比較実験として長谷川ら⁴⁾と同様、等温保持することなく 0.33K/s で降温する連続冷却実験を行った。Fig. 3 の Fe-Cu 2 元系状態図⁵⁾上に、Fe-10mass%Cu 合金が、溶体化温度から降温する時に通過する相を示す。平衡状態図によれば 1613K ではオーステナイト(γ Fe)単相であり、約 1500K で Cu-Fe 液相(L)が出現する。1423K で等温保持している間は(γ Fe+L)相で二相が共存する。その後降温すると 1369K で Cu-Fe 液相(L)が凝固し ϵ Cu となり、1123K でオーステナイト(γ Fe)がフェライト(α Fe)に相変態する。それぞれのレーザー顕微鏡観察実験で得られた試料について、SEM, EDS 分析を行い、さらに微細な析出物を詳細に調査するため、SPEED 法による抽出レプリカを作成し、そのレプリ

カを用いた 200kV 電界放出型透過電子顕微鏡(FE-TEM)観察、EDS 分析、電子線回折像のパターン解析を行った。

2.2. 硫化 Mn 焼成物の製作と硫化 Mn と Cu の接触角測定実験

試薬硫化 Mn 粉末を圧粉成型した後、Ar 雰囲気下、1673K で焼成して、MnS 焼結バルク体を製作した。このバルク体を研磨紙#1500 まで表面研磨して基板 ($\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$) とした。MnS 基板の上に純銅 (99.99%無酸素銅) 0.4g を置き、Fig. 4 に示す実験装置内で、Ar 気流中で 1.67K/s で昇温、1473K で保持した。実験装置は、加熱源として赤外線イメージ炉を二つ組み合わせ、基板と試料が局部的に加熱されるのを防ぐために、横に観察窓を設けた白金製キャップをかぶせ、水平方向から CCD カメラで観察した。MnS 基板との比較のため、サファイヤ基板を用いて同様に実験した。

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

Sample	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cu]	T. [Al]	[O]
A	0.0007	0.003	<0.002	0.010	<0.0003	9.41	0.002	0.0042
B	0.0009	0.004	0.59	0.010	0.069	9.47	0.002	0.0108

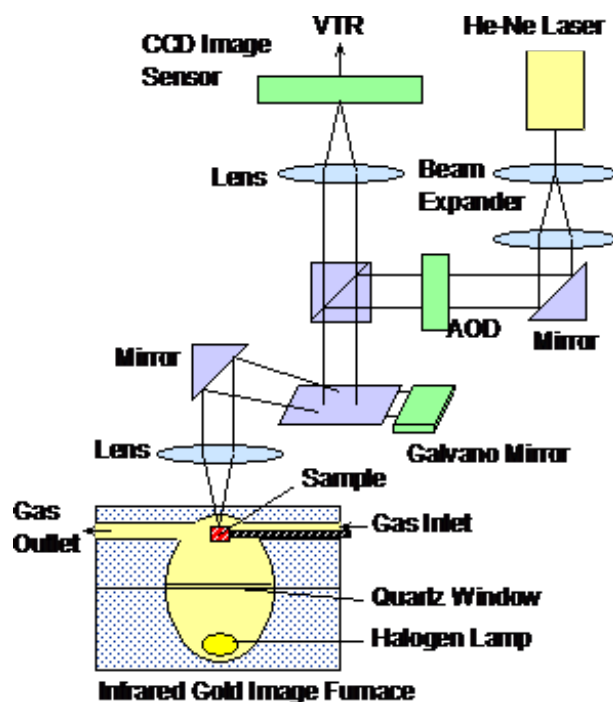


Fig. 1. Schematic drawing of a confocal scanning laser microscope (CSLM) with an infrared image furnace.

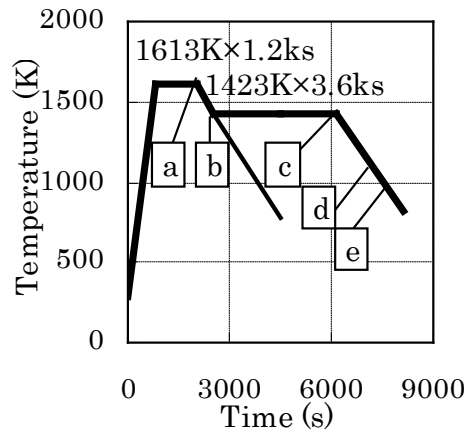


Fig. 2. Experimental conditions of heat treatment.

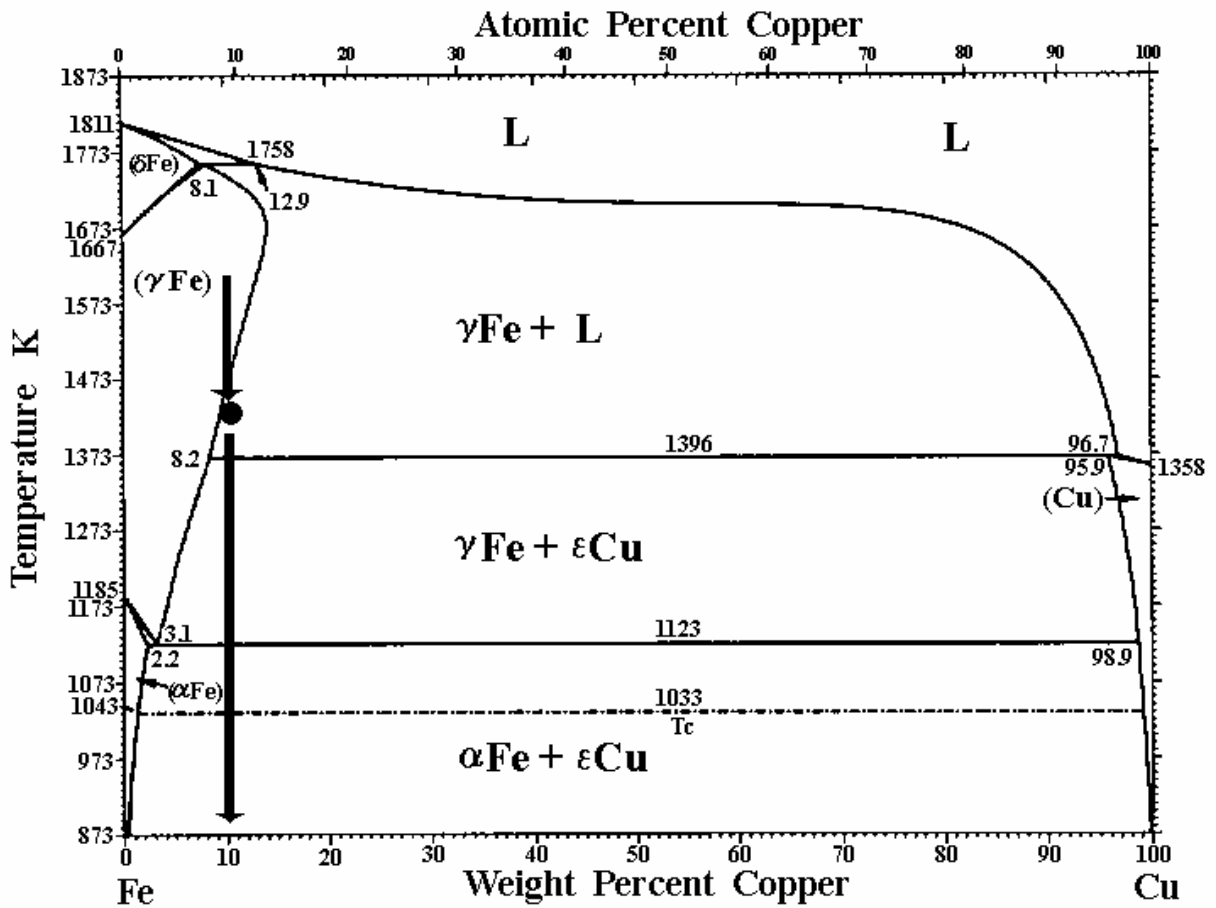


Fig. 3. Equilibrium phase diagram of Fe-Cu binary system.⁵⁾

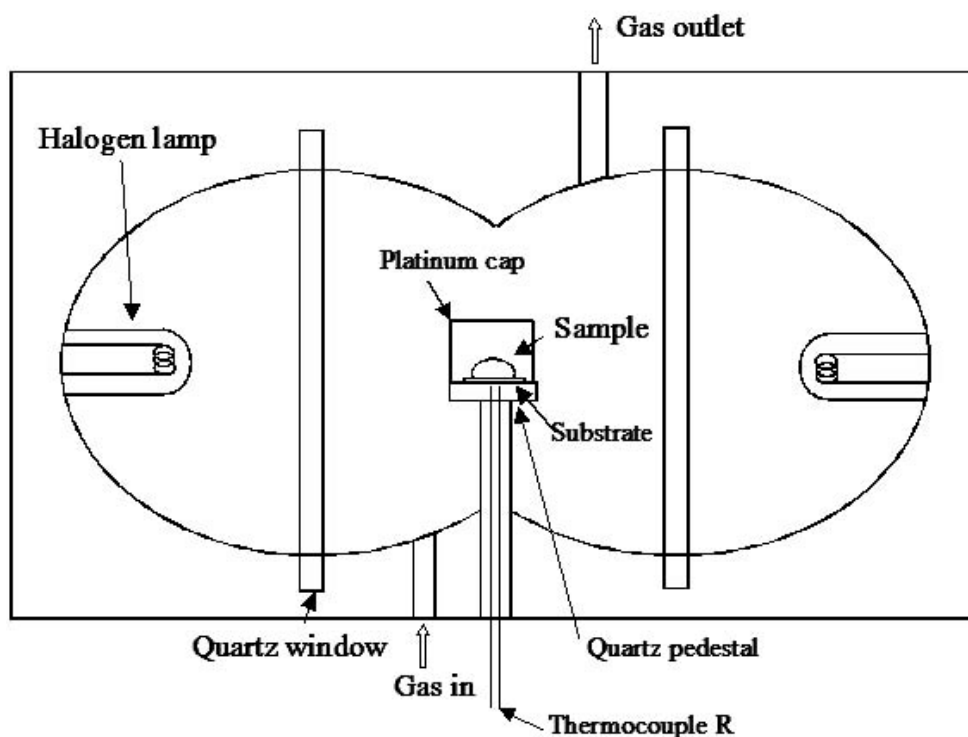


Fig. 4. Schematic drawing of an apparatus of experiments with an infrared image furnace.

3. 実験結果および考察

3.1. レーザー顕微鏡観察結果

3.1.1. Mn, S のない試料 A の観察

試料 A のレーザー顕微鏡観察実験結果を Fig. 5 に示す。試料 A は Mn, S を添加しない試料である。Fig. 5(a) は 1613K で 1.2ks 溶体化処理を行った後の状態で、 γ Fe 粒界と黒いくぼみ (hollow) が観察される。このくぼみは最初の昇温過程で Cu rich な部分が溶融して、液相が粒界に侵入、周囲に拡散することでできるくぼみである。Fig. 5(b) は降温し、1423K に達して保持を開始した時点の状態であり粒内で析出物が観察される。Fig. 5(c) に 1423K で 3.6ks 保持を行った後の状態を示す。Fig. 3 で示した状態図ちにおける(γ Fe+L)二相領域で十分等温保持しているために、粒界には液相が観察され、表面張力で膨らんだ様子が見える。液相は、等温保持中に主に粒界で析出し、目視で観察される十分な量が生成している。のちに個数密度を示す通り、粒内でも多くの液相の析出が観察される。この後さらに降温し、1194K に達した時点を示す Fig. 5 (d)を示す。既に粒界は凝固

し、粒界と粒内に多数の析出物が観察される。さらに降温すると、観察では 970K で γ Fe は α Fe に変態した。944K での状態を Fig. 5(e)に示すが、変態後ほとんど析出物は増加しない。

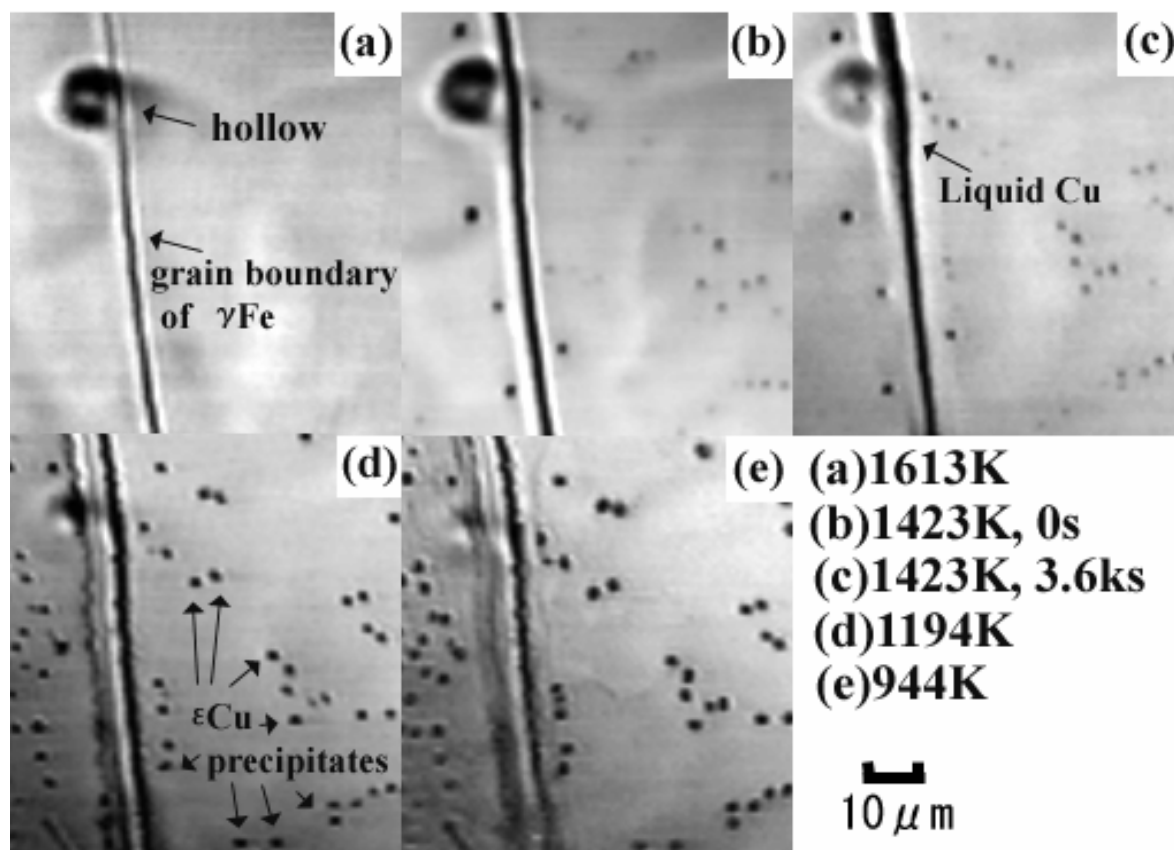


Fig. 5. Images of Cu precipitation by a confocal laser microscope (sample A without Mn and S addition).

3.1.2. Mn, S 添加の試料 B の観察

試料 B のレーザー顕微鏡観察実験結果を Fig. 6 に示す。試料 B は Mn, S を添加したものである。Fig. 6(a) は 1613K で 1.2ks 溶体化処理を行った後の状態で、 γ Fe 粒界と黒いくぼみが観察される。Fig. 6(b) は、溶体化処理後降温して、1423K に達し、保持を開始した時の状態である。Fig. 6(c) は 1423K で 3.6ks 等温保持を行った後の状態であり、粒界には液相が観察され、表面張力で膨らんだ様子が見える。この液相は、等温保持中に主に粒界で析出しており、目視で観察される十分な量が生成している。一方、粒内の析出個数は試料 A よりも少ない。Mn,S の影響であると考えられ、MnS に既に不均質核生成して液相が析出しにくいと

考えられる。この後さらに降温し 1286K になると粒界析出が観察された。さらに降温し、Fig. 6(d)は 1194K に達した状態であり、粒界と粒内で多数の析出物が見える。さらに降温すると、970K で $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$ 変態が観察された。変態後 944K での状態は Fig. 6(e)に示すように、多数の小さな析出物が見える。

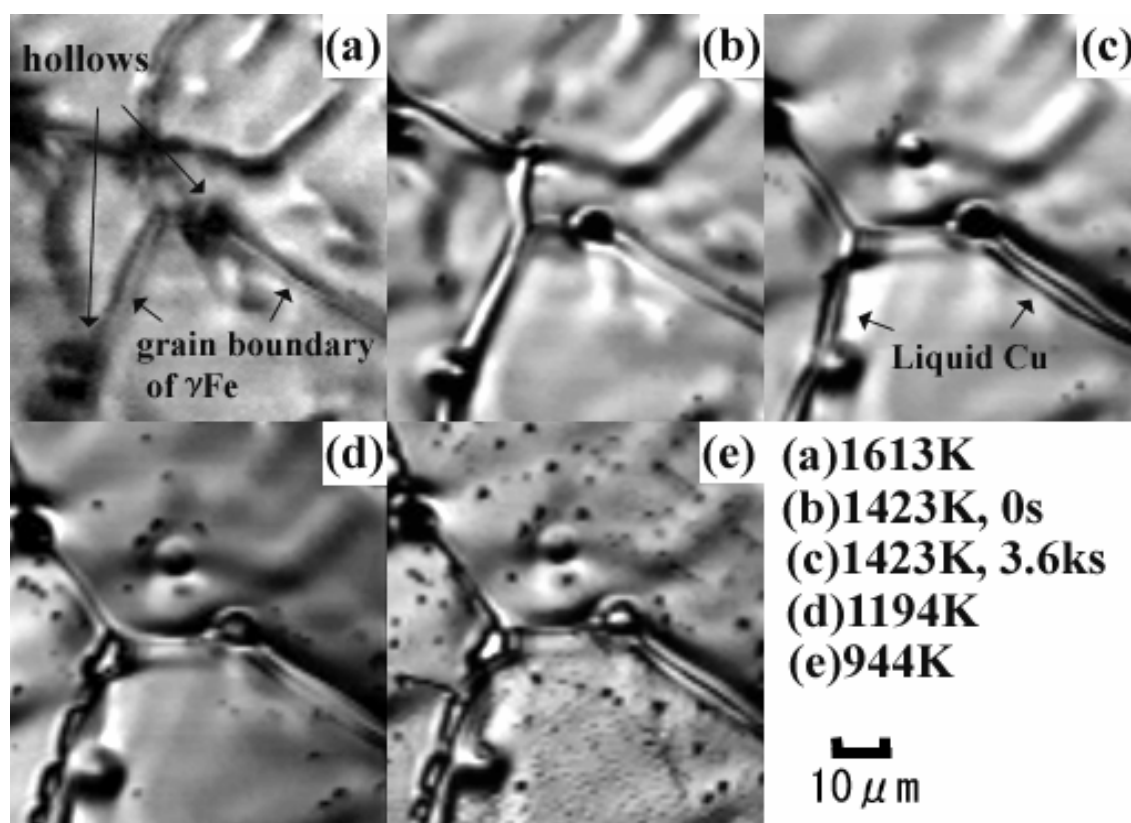


Fig. 6. Images of Cu and MnS precipitation by a confocal laser microscope (sample B with Mn and S addition).

3.1.3. 析出物個数密度の変化

試料 A, B についてレーザー顕微鏡観察した画像を解析し、析出物の個数を計数して、そこから求めた単位面積あたりの析出物の個数を Fig. 7 に示す。1423K においては、等温保持前後の 2 点で調査した。長谷川ら⁴⁾の連続冷却実験での結果も併せて図中に示した。試料 A, B 共に MnS 有無にかかわらず、連続冷却実験に比べ、等温保持実験では析出物個数密度が増大していること、および、より高温で析出していることが分かる。特に連続冷却実験では、溶体化処理から約 1200K まで降温する間、粒界の液相と粒内の析出物は共に観察されていない。

すなわち平衡状態図の(γ Fe+L)二相域で析出がほとんどない。しかし、等温保持実験では 1200K 以上の温度域ですでに析出物個数が増大し始めており、より高温で析出を開始している。これは、1423K の(γ Fe+L)二相領域における等温保持で、液相 Cu(L-(Cu, Fe))が生成している影響と考えられる。

試料 A, B の 1200~1300K 付近での析出物個数の増大は MnS 有無にかかわらず、Fig. 5, 6 の観察結果から、粒界、粒内双方での析出によるものである。Fig. 3 の平衡状態図によれば、1369K 付近で液相 (L) が ϵ -Cu へ凝固する。観察像を見ると、A, B 共に MnS 有無にかかわらず約 1300K で、粒界で液相が大きな固相析出物へと変化している。また粒内でも比較的大きな析出物に成長している。実験観察では 1 μ m 程度以上の介在物が観察出来ており、この大きさ程度の介在物が平衡温度よりも約 70K 程度低く析出を開始していることを実験的に確認した。

Mn, S 添加の試料 B の等温保持実験では、Fig. 7 に示すように 970K での γ Fe \rightarrow α Fe 変態後、微細な析出物個数が増加した。これは、MnS の生成が影響していると考えられる。

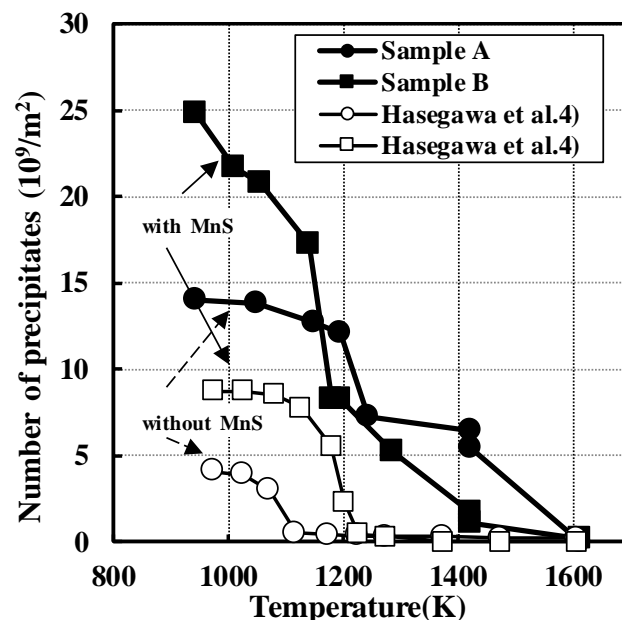


Fig. 7. Change in the number of precipitates in the images by a confocal laser microscope.

3.2. 析出物の形態分類と析出挙動

3.2.1. Mn, S のない試料 A の析出物

レーザー顕微鏡観察実験後の試料 A の SEM 観察像を Fig. 8 に示す。図中に示したように、A, B, C タイプの 3 種類の析出物群に分類できた。まず、A タイプは、粒界に存在する $0.5\sim 3\mu\text{m}$ の大きな析出物である。この析出物の FE-TEM 観察像を Fig. 9(a) に示す。図中の(1)の部分で EDS 分析をした結果を Fig. 9(b) に示すように Cu と同定された。この析出物は 1423K での等温保持中に L-(Cu, Fe) として粒界で生成し、1300K 程度で粗大な ϵ -Cu 析出物となったものである。1 μm を超えるような粗大なものは、1423K で生成したときに、粒界に沿って液相として存在したことを示すような細長い形状のものが多い。

次に、B タイプは粒内にあり Fig. 10(a)の SEM 像に示すように複合析出物である。FE-TEM では Fig. 10(b)のように観察でき、図中の(2), (3)の部分で EDS 分析した結果を、それぞれ Fig. 10(c), (d)に示すように、1 μm 程度の Cu と 0.3 μm 程度の Al_2O_3 の複合析出物であった。この複合析出物は一部 1423K での等温保持中から、 Al_2O_3 を析出サイトとして L-(Cu, Fe) が複合析出していたと考えられるが、その多くは 1200K 程度で、粒内で Al_2O_3 を析出サイトとして ϵ -Cu が複合析出したものである。試料中の T. Al 濃度は 0.002mass% と低い値であるが、この程度の微量の Al_2O_3 でも ϵ -Cu の析出サイトとなりうることを示している。SEM で観察された Al_2O_3 には、ほとんどこの形で ϵ -Cu が複合析出していたが、一部の酸化物には、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO の複合酸化物も観察され、同様に ϵ -Cu が複合析出していた。

Fig. 8 の SEM 像で粒内の C タイプとして示した析出物は、Fig. 11(a)の FE-TEM 像に示すように $50\text{nm}\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度の極めて微細な析出物である。図中に白い模様が見られる。これは、SPEED 法で抽出レプリカを作成した際に、析出物が抜け落ちたか、抽出できなかった跡である。図中(4)の部分での EDS 分析では Fig. 11(b)に示すように Cu であり、Fig. 11(c)に示すように電子回折像のパターン解析により、fcc 構造を持つ ϵ -Cu と同定された。六角形、楕円形、球形をした多数の微細な ϵ -Cu が観察された。しかし、それらの析出サイトを同定することはできなかった。Fig. 11(a) に示すように FE-TEM 観察では、これら微細な ϵ -Cu はそれぞれが独立に析出している場合は少なく、互いに近接して析出している場

合が多く見られるため、何らかの極微小な析出サイトが存在して、そこに近接して析出しているものと考えられる。

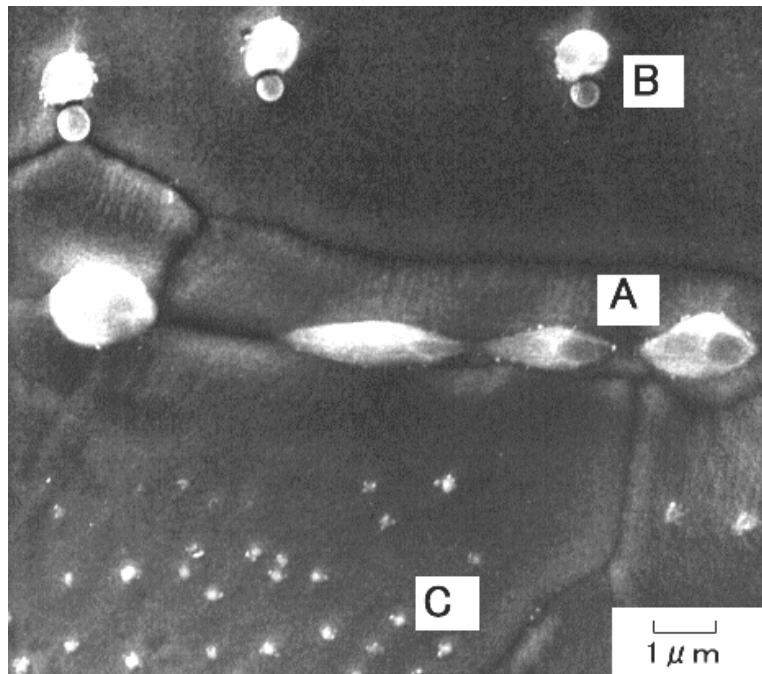


Fig. 8. SEM Micrograph of Cu precipitates showing A, B and C types in sample A without Mn and S addition.

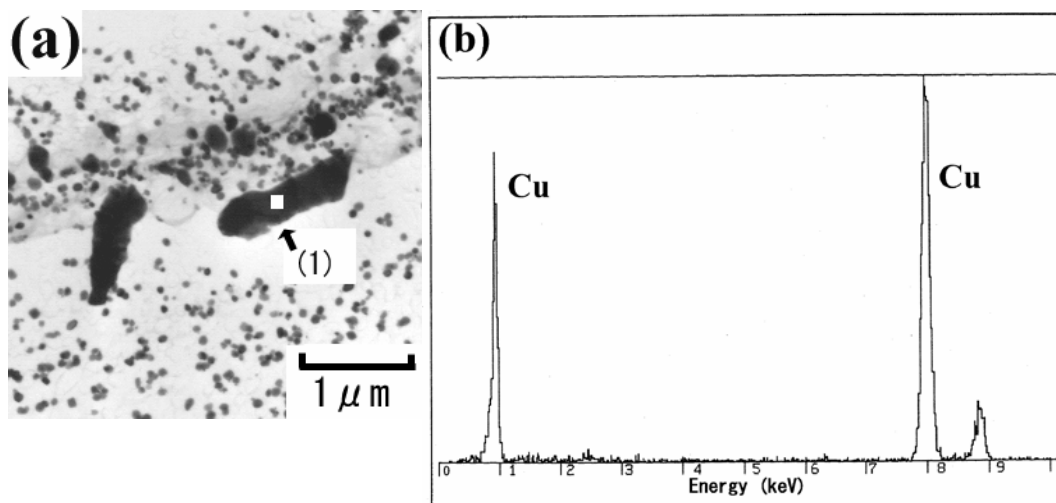


Fig. 9. FE-TEM Micrographs of “A” type Cu precipitates in sample A without Mn and S addition.

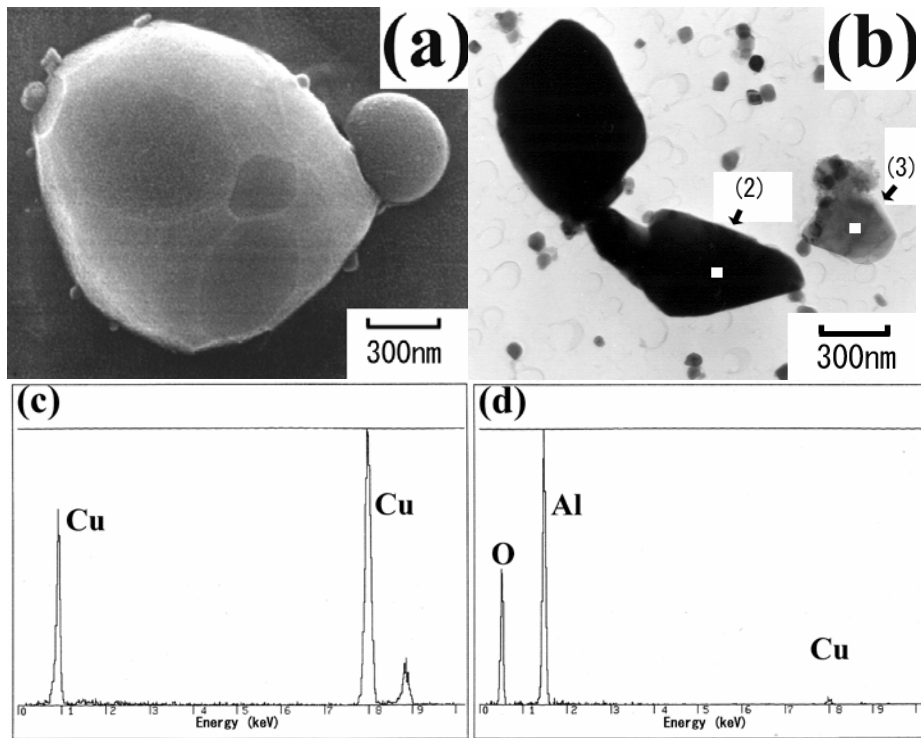


Fig. 10. SEM and FE-TEM Micrographs of “B” type Cu and Al₂O₃ complex precipitates in sample A without Mn and S addition.

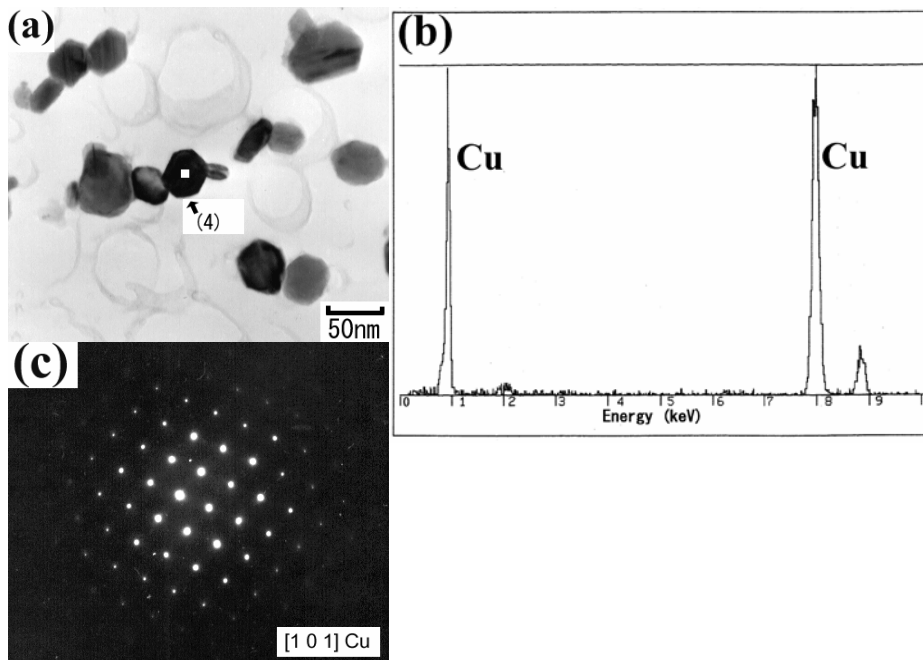


Fig. 11. FE-TEM Micrographs of “C” type Cu precipitates in sample A without Mn and S addition.

3.2.2. Mn, S 添加の試料 B の析出物と MnS の影響

レーザー顕微鏡観察実験後の試料 B の SEM 観察像を Fig. 12 に示す。図中に示したように、試料 A と同様、A, B, C タイプの 3 種類の析出物群に分類できた。A タイプは粒界に存在する粗大な析出物で、Fig. 13(a)に示す $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ の Cu 析出物と、Fig. 13(b)に示す $0.3\sim 10\ \mu\text{m}$ の (Mn, Cu)S 析出物であった。各図中の(5), (6)の部分での EDS 分析の結果を、それぞれ Fig. 13(c), (d)に示した。これらの析出物は 1423K での等温保持中に L-(Cu, Fe)として粒界で生成し、1300K 程度で粗大な ϵ -Cu、または (Mn, Cu)S 析出物になったものである。 $1\ \mu\text{m}$ を超えるような粗大な Cu 析出物は、1423K で生成したときに、粒界に沿って液相として存在したことを示すような細長い形状のものが多い。(Mn, Cu)S 析出物は、そのような形状のものはなかった。

また、B タイプは粒内にあり、Fig. 14(a)の SEM 像と Fig. 12(b)の FE-TEM 像に示すように、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの花火状複合析出物であった。SEM 像の花火状の部分、Fig. 14(b)中の(7)の位置、すなわち花火状をした部分に相当し、その部分の EDS 分析結果を Fig. 14(c)に示す。これは CuS 析出物である。SEM 像の花火状部分の下に隠れて見える部分が、Fig. 14(b)中の(8)の部分に相当し、EDS 分析結果は、Fig. 14(d)に示すように (Mn, Cu)S である。この複合析出物は、一部 1423K での等温保持中から析出するのが観察されたが、大多数は 1200K 程度で粒内において複合析出したものである。この花火状複合析出物は、表面で多数観察され、表面で生成しやすいと考えられるが、内部の FE-TEM 像においても、数は少ないが観察された。さらに 970K での $\gamma\text{Fe}\rightarrow\alpha\text{Fe}$ 変態後も比較的小さな B タイプのものが粒内に析出した。MnS と Cu、あるいは CuS が相互に複雑に絡み合って複合析出している。Lei et al.^{6, 7)} は、飽和 C メタルを用いて MnS-CuS_{0.5}(-FeS)系状態図を明らかにしている。S 濃度が 0.4~1.5% 程度の高 S 領域での MnS 固溶体と液相との状態図である。高 S 濃度域においては、1600K 以上の高温側から MnS 固相が析出し、1400K 程度まで降温して、CuS_{0.5}を 0.1mol 分率以下程度固溶する。残部は液相である。これに比べて本実験は、[S]濃度が 0.07% と 1 桁以上小さく、高い 10mass% [Cu]で、かつ Turkdogan et al.⁸⁾ の [Mn][S] 溶解度積の式から計算される 1400K における溶解度積よりも 2 桁程度大きい [Mn][S]積の試料 B を用いている。従って、[S]は大部分[Mn]と反応し、MnS を生

成していると考えることができる。1423K では液体 Cu が存在し、この同じ温度域で MnS が析出しているため、こうした高温域から MnS を核として液体 Cu が析出していると考えられる。そしてその後に、MnS と液体 Cu が反応し、一部が固溶し、一部は CuS を形成、最終的には(Mn, Cu) S 固溶体を形成していると考えられる。この花火状複合析出物は、表面で多数観察された。

Fig. 15(a) に FE-TEM 像を示すように、C タイプは粒内に析出する 50nm 程度以下の超微細な析出物で、レーザー顕微鏡ではほぼ観察限界以下である。図中 (9) の位置での EDS 分析を Fig. 15(b)に、同じ位置における電子回折像のパターン解析の結果を Fig. 15(c)に示した。この結果、C タイプの超微細な析出物は fcc 構造を持つ ϵ -Cu であると同定された。多数の超微細な ϵ -Cu が観察されたが、析出サイトについては同定できなかった。

Maruyama et al.⁹⁾ によれば低炭素 1.5mass%Cu 鋼において、時効硬化で硬度のピークが得られる時に生成している Cu 析出物が、bcc 構造のフェライトに整合析出した、bcc 構造を持つ Cu 析出物であると報告されている。そして、そのサイズは 2~4nm であり、過時効処理を行うと成長し 10~15nm 程度の ϵ -Cu 析出物となる。S. R. Goodman et al.¹⁰⁾ の結果では、マトリックスの Fe と整合析出する、bcc 構造を持つ Cu の臨界粒径は 2.4nm である。これらの研究報告の値と比較すると、今回得られた ϵ -Cu 析出物の粒径は一桁程度大きい。本研究では 1423K で等温保持を行っており、bcc 構造の Cu 析出物を生成する低温ではないが、50nm 程度以下の超微細な ϵ -Cu の析出は確認できた。

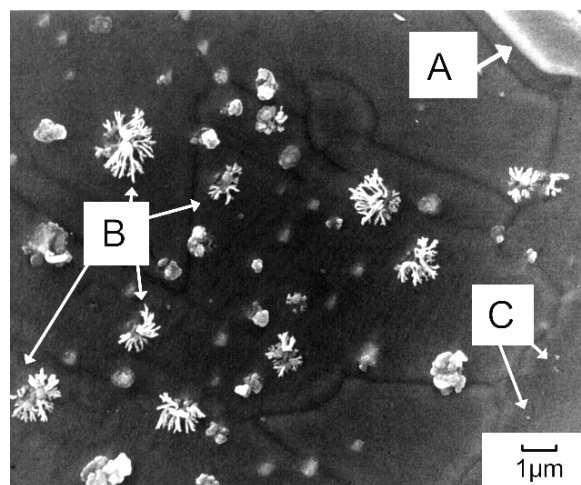


Fig. 12. SEM micrograph of Cu and MnS precipitates showing A, B and C types in sample B with Mn and S addition.

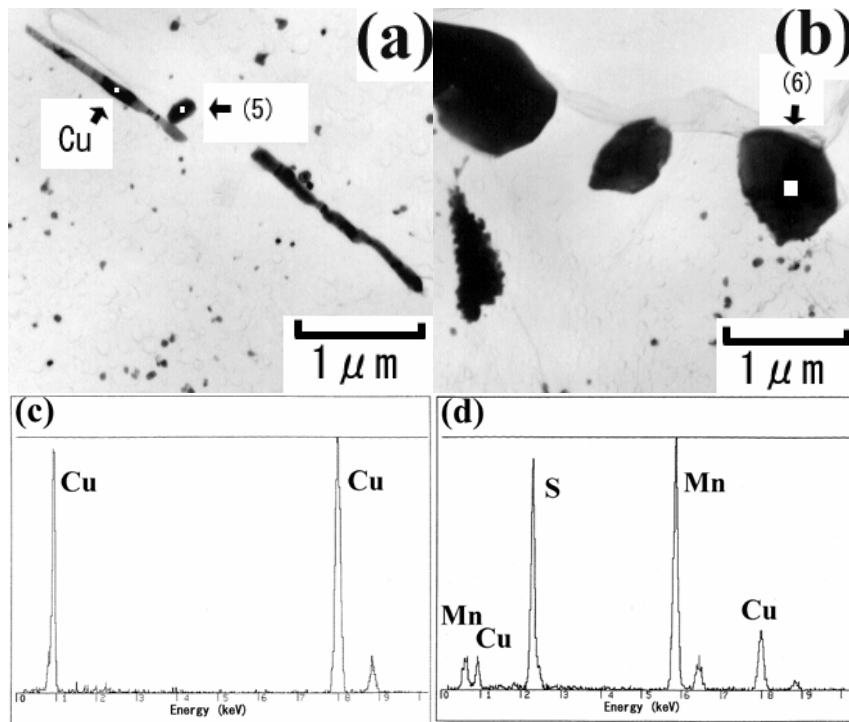


Fig. 13. FE-TEM micrographs of “A” type Cu and MnS precipitates in sample B with Mn and S addition.

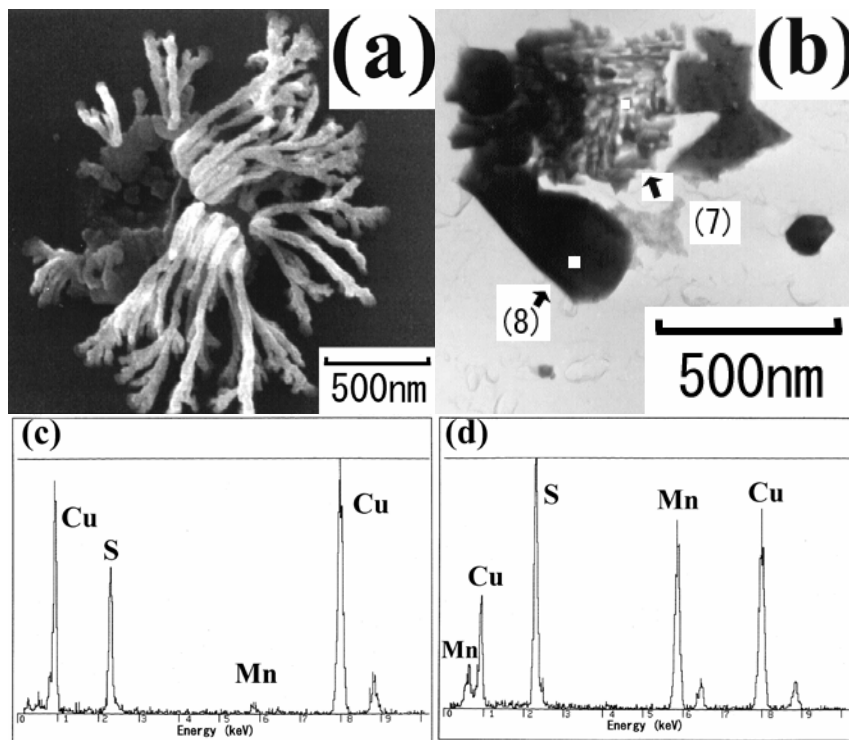


Fig. 14. SEM and FE-TEM micrographs of “B” type CuS and (Mn, Cu) S precipitates in sample B with Mn and S addition.

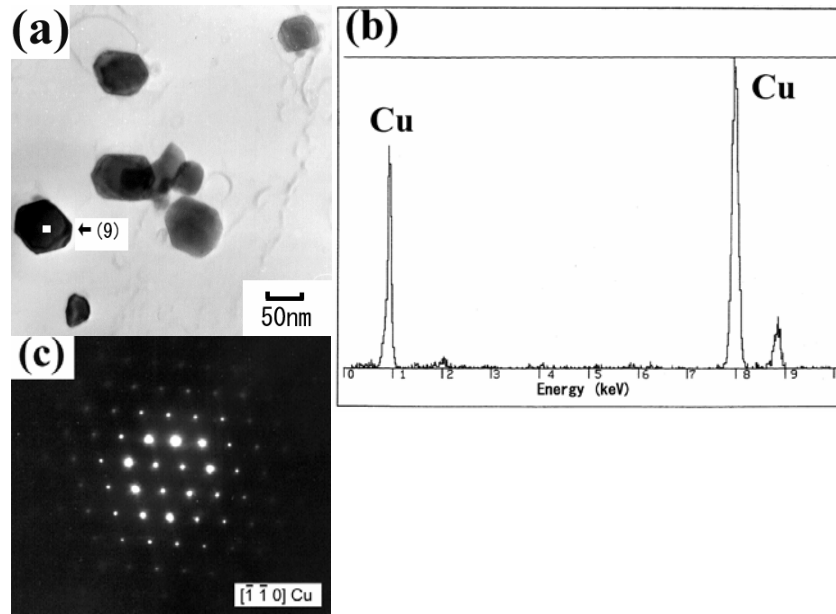


Fig. 15. FE-TEM micrographs of “C” type Cu precipitates in sample B with Mn and S addition.

3.2.3. Mn, S 添加の試料 B の等温保持と連続冷却の比較

0.33K/s で降温する連続冷却実験後の試料 B について、FE-TEM 観察像を Fig. 16(a)に示す。連続冷却実験後試料の析出物も、等温保持実験と同様に、A, B, C タイプの 3 種類の析出物群に分類できた。Fig. 16(a) には、粒内にある B タイプの析出物を示した。析出物の中心部分、図中(10) の部分の EDS 分析結果と電子回折像のパターン解析結果を、それぞれ Fig. 16(b), (c)に示す。また、析出物の周囲、図中(11)部分の EDS 分析結果と電子回折像のパターン解析結果を、それぞれ Fig. 16(d), (e)に示す。これら EDS 分析結果から組成を確認し、Fig. 16(c), (e) に示した電子回折像と JCPDS カードを用いたパターン解析および構造解析により、結晶系および格子定数を決定した。その結果、MnS は fcc 構造で、格子定数 $a=5.224 \text{ \AA}$ 、CuS は JCPDS カード No[24-0061]の fcc 構造で、格子定数 $a=5.57 \text{ \AA}$ の $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ と同定された。明らかに MnS を中心として $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ が周囲に複合析出し、200nm 程度の大きさの析出物を形成していることが分かる。連続冷却実験後の試料には、このような MnS を中心に周囲に CuS が析出した複合析出物が多数観察された。さらに、MnS あるいは (Mn, Cu)S に Cu が複合析出している析出物もみられた。今回の観察結果では、MnS を核に、CuS あるいは Cu が複合析出したが、最

初に MnS 上に液体 Cu が析出し、それらが MnS と反応して CuS、あるいは(Mn, Cu)S を形成していると考えられた。先に考察した等温保持実験での B タイプ析出物も同様であるが、十分反応する時間があり、よりさらに複雑な構造、形状に変化し、粗大化していた。高温の(γ Fe+L)二相域では L-Cu の存在が析出物の形態変化と成長を促進していると考えられる。

連続冷却実験の A タイプ析出物である(Mn, Cu)S, Cu はいずれも $0.1\ \mu\text{m}$ ~数 μm 程度で、等温保持における A タイプよりも小さいものであった。Fig. 17(a) に示す C タイプの微細な析出物は、図中 (12), (13)の位置での EDS 分析を Fig. 17(b), (c)に示すように Cu であった。いずれも、50nm 程度の ϵ -Cu 析出物であり、等温保持と連続冷却では変化がなかった。

以上のように連続冷却と等温保持を比較すると、等温保持することにより L-Cu 相が生成し、析出温度が高くなり、析出物の個数が増大し、A, B タイプの析出物が粗大化した。特に B タイプ複合析出物の形態や組成が複雑に変化した。

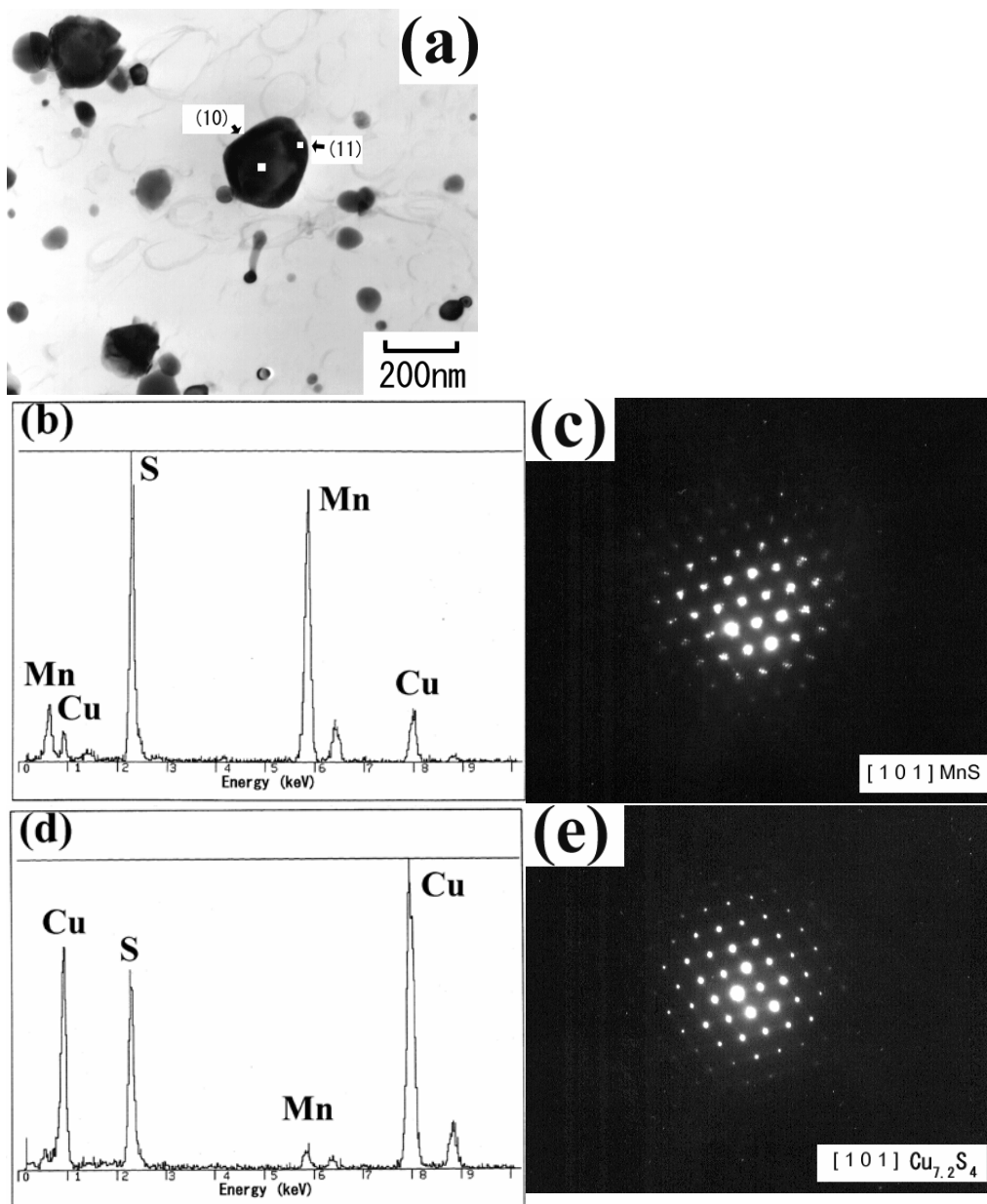


Fig. 16. FE-TEM micrographs of “B” type MnS and CuS complex precipitates in sample B with Mn and S addition on continuous cooling.

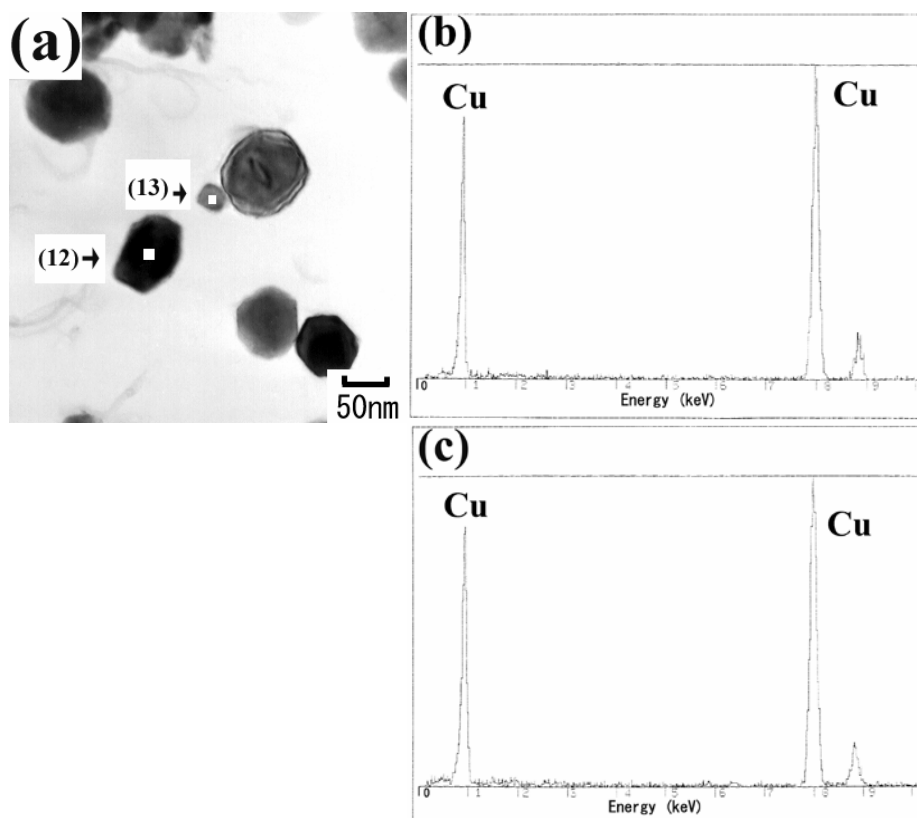


Fig. 17. FE-TEM micrographs of “C” type Cu precipitates in sample B with Mn and S addition on continuous cooling.

3.3. 硫化 Mn と Cu の接触角測定結果と不均質核生成頻度の推算

Fig. 18 に、試薬硫化 Mn 粉末を圧粉成型し Ar 雰囲気下で 1673K で焼成して MnS 焼結バルク体を製作し、表面研磨した基板の表面を SEM 観察した写真を示した。基板の表面は緻密であり、MnS の粒径が 10~100 μm 程度であった。観察によって、基板表面には大きな欠陥は認められなかった。

MnS 基板上、1473K で保持しながら CCD カメラで観察した時の写真を Fig. 19 に示す。溶融を始めて(a)溶融直後、接触角は 90° 程度(b)であり、その後 60° 程度(c)であった。溶融した銅表面は激しく流動し、MnS 基板との界面も反応が観察された。

一方、サファイヤ基板上で Cu 溶融を観察した結果の写真を Fig. 20 に示す。接触角は 110° 程度であり、基板との反応はなかった。Cu はサファイヤ(Al_2O_3) に比べて MnS と反応性が高く、濡れやすいことが分かった。

実測した接触角 60° を用いて不均質核生成頻度の推算を行った。長谷川ら⁴⁾は古典的核生成理論に従い、Cuの核生成頻度 I の推定式として次式(1)を導出した。

$$I = I_0 \exp\left(-f(\theta) \frac{16\pi V_{Cu}^2 \sigma^3}{3k(T_c - \Delta T)Q^2 \Delta T^2} \frac{T_c^2}{\Delta T^2}\right) \quad (1)$$

ここで、 I_0 は核生成頻度 I の前指数因子で、臨界核となるエンブリオの密度を示す。 k はボルツマン定数、 V_{Cu} はCuのモル体積、 σ はCuと鉄母相 (α 、 γ 相)間の界面エネルギーである。また、 $f(\theta)$ は界面エネルギーバランスで得られる接触角 θ の関数である。このとき、接触角 θ は以下の式(2)で示される。

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{iron-MnS} - \sigma_{Cu-MnS}}{\sigma_{Cu-iron}} \quad (2)$$

また、 $f(\theta)$ は以下の式(3)で示される。

$$f(\theta) = \frac{(\cos \theta - 1)^2 (\cos \theta + 2)}{4} \quad (3)$$

ここで、 $\sigma_{Cu-iron}$ 、 $\sigma_{iron-MnS}$ 、 σ_{Cu-MnS} はそれぞれCu-鉄相間、鉄相-MnS間、Cu-MnS間の界面エネルギーである。式(2-1)を用いて、核生成頻度 I を計算する。計算に用いた長谷川らの物性値を Table 2 に示した。

Table 2. Parameter values for calculation.⁴⁾

	Values in γ Fe
k: Boltzmann constant (J/K)	1.38×10^{-23}
V_{Cu} : molar volume of Cu (m^3/mol)	7.12×10^{-6}
γ : interfacial energy between Cu and iron (N/m)	0.519
[%Cu] (mass%)	10
T_c : Cu precipitation temperature in equilibrium state (K)	1413
Q: enthalpy of formation of Cu (J/mol)	57300
θ : contact angle (deg)	110, 80, 60 (in this paper)
I_0 : pre-exponential factor ($/m^3 \cdot s$)	3.3×10^{26}

接触角を 60° として計算した結果を Fig. 21 に示す。同図上に、長谷川らが 80° 、 110° 、 180° を仮定した結果を示す。 60° を用いることにより、本研究結果とよく一致する。本実験では等温保持することで、長谷川らの連続冷却での析出温度よりも、Cu が約 90°C 高温から析出していることが分かった。

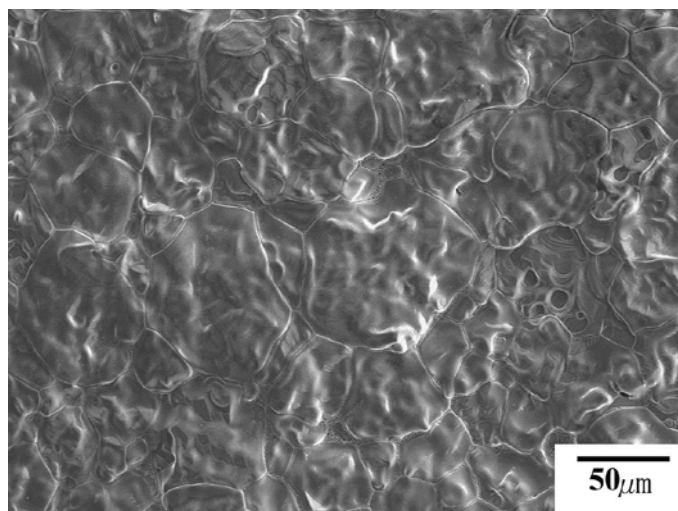


Fig. 18. Photograph of the surface of sintered MnS.

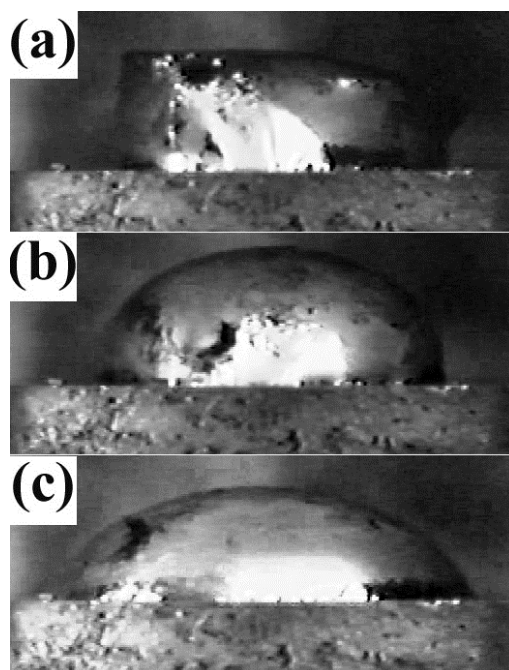


Fig. 19. The image of molten Cu on sintered MnS observed by video camera; (a) before melting, (b) just after melting, (c) at stable.

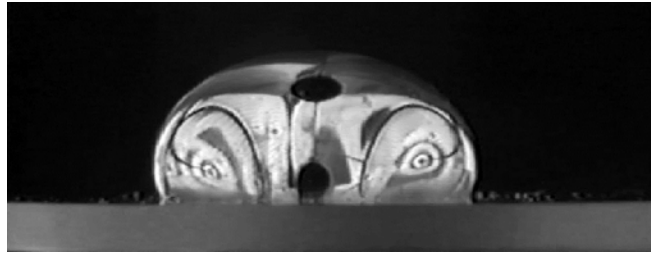


Fig. 20. The image of molten Cu on sapphire (Al_2O_3) observed by video camera.

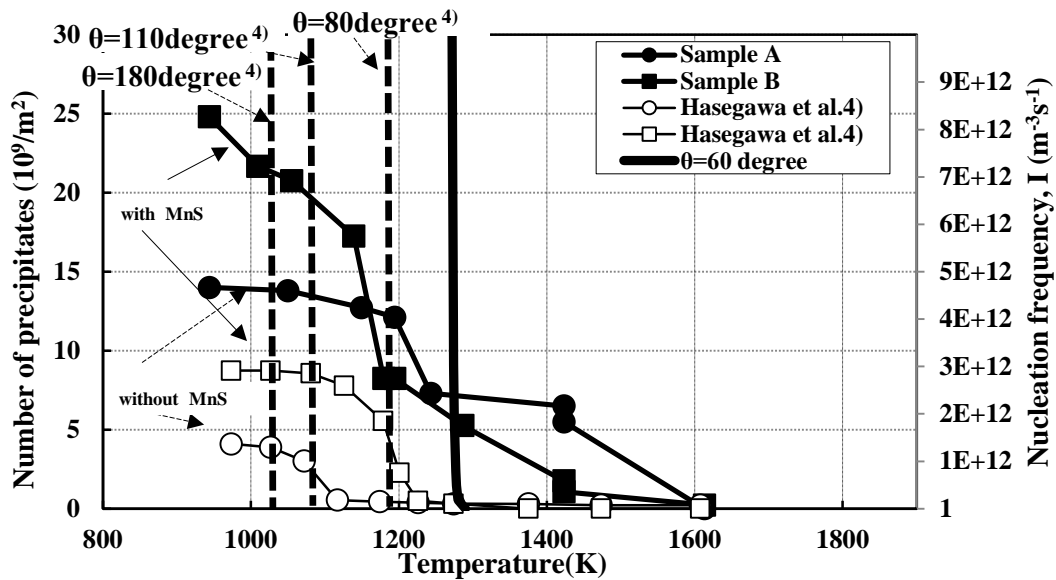


Fig. 21. Change in the number of precipitates in the images by a confocal laser microscope with the calculated heterogeneous nucleation frequency with temperature.

4. 第2章のまとめ

Fe-10mass%Cu 系合金を用いて Cu の不均質核生成挙動に及ぼす MnS の影響について検討した。このとき、硫化 Mn 焼成物と Cu との濡れ性を調査し、考察を行った。その結果、A, B, C の3タイプの Cu 析出物があり、以下のことが明らかになった。

- (1) MnS 有無にかかわらず、 γ Fe 粒界に液体 Cu が生成し A タイプの粗大な析出物となる。

- (2) MnS がない場合、 γ Fe 粒内に Al_2O_3 を核とする B タイプの ϵ -Cu が析出する。
- (3) Mn, S を添加すると、 γ Fe 粒内に B タイプの MnS, (Mn, Cu)S, CuS が複合析出する。
- (4) MnS 基板上で Cu の接触角を実測し接触角 60° を得た。この値を用いて不均質核生成頻度の推算を行った結果、本研究結果とよく一致した。本実験では等温保持することで連続冷却よりも、Cu が約 90°C 高温より析出していることが分かった。

第 2 章の参考文献

- 1) K. Born: Stahl Eisen, 73(1953), 1268.
- 2) D. A. Melford: J. Iron Steel Inst., 200(1962), 290.
- 3) T. Kajitani, M. Wakoh, N. Tokumitsu, S. Ogibayashi and S. Mizoguchi: Tetsu-to-Hagane, 81(1995), 185.
- 4) H. Hasegawa, K. Nakajima and S. Mizoguchi: ISIJ Int., 43(2003), 1021.
- 5) Edited by H. Baker: ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ASM International, Ohio, (1992), 2-168.
- 6) Y. Lei, T. Yoshikawa, C. Q. Jia and K. Morita: ISIJ Int., 52(2012), 1206.
- 7) Y. Lei, T. Yoshikawa, C. Q. Jia and K. Morita: ISIJ Int., 53(2013), 966.
- 8) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz and J. Pearson: J. Iron Steel Inst., 180(1955), 349.
- 9) N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara and H. Tamehiro: Mater. Trans., JIM, 40(1999), 268.
- 10) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low, JR: Metall. Trans., 4(1973), 2363.

第3章 MnS を用いた Fe-C-Sn 鋼における CuS の高温析出挙動

1. 緒言

第1章の序論に述べた通り、製鋼工程の主原料として鉄スクラップを使用する際、鉄スクラップ中の有害元素、または不要な元素が溶鋼に混入してくるため、リサイクル量が制限される。その代表的な元素であるトランプエレメント Cu や Sn は、一旦、溶鋼中に混入すると精錬で除去することが非常に困難であり、その鋼中濃度が増加すると熱間脆性の原因となり、鋼材の表面品質を劣化させたり、材料特性を悪化させたりする問題を引き起こす。

Born¹⁾, Melford²⁾, Imai ら³⁾は、Sn は Cu と同時に存在することで、Cu のオーステナイトへの溶解度をより小さくし脆性を助長することを示した。また、Nicholson ら⁴⁾は、オーステナイト中 Cu の溶解度を小さくするため Sn は Cu 脆化を助長するが、Cu が存在しなければ Sn 単独では脆性を発現しないことを示した。また、材質の面において、引っ張り特性や冷間鍛造には Sn は害を与えないということが分かっており⁵⁾、Fe-0.015%Sn 合金は、冷延圧下率 60% で圧延を行ったのちの焼鈍で、Fe-P 合金、Fe-Sb 合金よりも再結晶が起こりにくく、その再結晶挙動は Fe-Sb 合金と同様、熱履歴の影響を受けにくいことが示された⁶⁾。

このように材料特性に及ぼす Sn の影響が明確になってきているが、未だ Sn の高温析出挙動に関する基本的な知見がなく、Cu 無害化を視野にいれた Mn, S すなわち、鋼中非金属介在物 MnS に Sn の影響について研究は未だない。

第2章から第4章において、Cu 無害化提案・検証を行うため、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、合金系を変化させた一連の研究を行い、鋼中非金属介在物 MnS, Cu の高温析出挙動解明と MnS 析出制御について報告する。前章で、Fe-10mass%Cu 系合金をベースに、(γ Fe+L)二相共存域で等温保持することにより、液体 Cu の核生成挙動を調査し、Cu の不均質核生成挙動に及ぼす MnS の影響について検討した。

本章において、同じ共焦点走査型レーザー顕微鏡実験装置を用いて、「その場」観察を行い、Cu は通常のトランプエレメントとして存在する濃度レベルとし、Sn の影響を強調するため通常存在する濃度レベルよりも高めた Fe-C-Sn 鋼をベ

ースとして Sn、Cu の高温析出挙動を調査した。また、これに対する Mn, S 添加の影響および連続冷却と等温保持の温度履歴の影響についても調査した。高温での観察実験に主眼を置き、その後の電顕観察によって現象を裏付ける。

2. 実験方法

電解鉄と所定の合金原料約 110g を混合し、タングステン電極アーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で、6 種類の供試材を溶製した。この 6 種類の供試材の化学成分を Table 1 に示す。Sn 濃度は A シリーズが約 0.3mass% で、B シリーズが約 3mass% である。A-1, B-1 は Mn, S を添加せず、A-2, A-3, B-2, B-3 には Mn, S を添加してある。その供試材から、 $\phi 4.3\text{mm} \times 2\text{mm}$ のレーザー顕微鏡観察用の円柱状試料を切り出し、鏡面研磨を行った。実験装置として赤外線イメージ炉と組み合わせた共焦点走査型レーザー顕微鏡を用い「その場」観察実験を行った。これにより試料をアルゴンガス雰囲気下で加熱・冷却しながら観察することができる。連続冷却実験、等温保持実験として Fig. 1 に示す温度条件で、昇温速度 1.7K/s で加熱、1636~1673K で 1.2ks 溶体化処理後、0.33K/s で連続的に降温、等温保持については 1423K で 3.6ks 保持後、0.33K/s で降温した。レーザー顕微鏡観察は連続的に行っており降温中の挙動として、図中で示した各時点 (a)~(e), (c')~(e') の画像を実験結果として示す。それぞれのレーザー顕微鏡観察実験で得られた試料について、SEM, EDS 分析を行い、さらに微細な析出物を詳細に調査するため、適宜 SPEED 法による抽出レプリカを作成し、そのレプリカを用いた 200kV 電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) 観察、EDS 分析、 μ -ディフラクション解析を行った。

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

Sample	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cu]	[Sn]	T. [Al]	[O]
A-1	0.046	0.005	<0.002	<0.002	<0.0003	0.003	0.28	<0.002	0.0006
A-2	0.038	0.005	0.19	<0.002	0.013	0.003	0.28	<0.002	0.0007
A-3	0.037	0.005	0.58	<0.002	0.063	0.002	0.27	<0.002	0.0010
B-1	0.040	0.004	<0.002	0.002	<0.0003	0.002	3.42	<0.002	0.0039
B-2	0.048	0.004	0.20	0.002	0.017	0.002	3.62	<0.002	0.0025
B-3	0.047	0.004	0.60	0.002	0.038	0.002	3.59	<0.002	0.0012

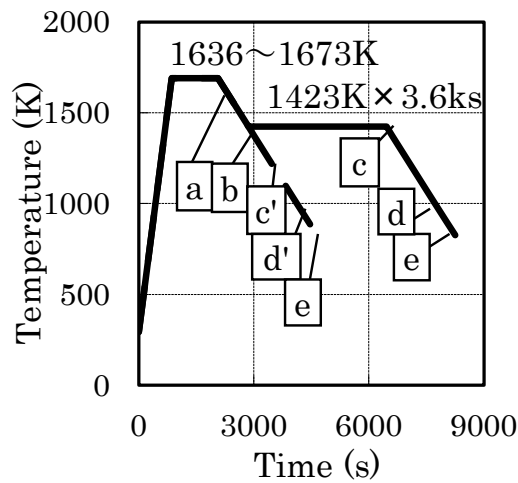


Fig. 1. Experimental conditions of heat treatment.

3. 実験結果

3.1. レーザー顕微鏡観察結果

Fig. 2 の Fe-Sn 2 元系状態図⁷⁾ 上に、Fe-0.3mass%Sn 合金、Fe-3mass%Sn 合金が、溶体化温度から降温する時に通過する相を示す。Fe-Sn 2 元系平衡状態図によれば、二つの合金は溶体化温度でフェライト(α Fe) 単相であり、Fe-0.3mass%Sn 合金は約 1650K でオーステナイト(γ Fe) 相が出現する。1423K で等温保持している間は γ Fe 単相である。その後降温すると約 1200K で γ Fe 相が α Fe 相に変態する。Fe-3mass%Sn 合金についても、同様に約 1580K で γ Fe 相が出現し、1423K では γ Fe 単相で、約 1300K で γ Fe が α Fe に相変態する。

次に、レーザー顕微鏡観察実験結果を示す。試料 A-1 の等温保持実験、連続冷却実験では、いずれも析出物は全く観察されなかった。観察された変態挙動のみ記述する。 α Fe 相で溶体化の後、降温して 1605K で α/γ 変態が見られた。更に降温して約 1120K から非常にゆっくりとした γ/α 変態が観察された。 γ Fe 粒界から針状の α Fe 相が晶出して徐々に拡大していき、約 980K まで変態が継続した。試料 A-2 でも同様に、観察された γ/α 変態は非常にゆっくりとしたもので、 γ Fe 粒界から針状の α 相が晶出し約 990K まで継続した。A-2 については、この α 変態後、粒内に析出物が一部観察された。

Mn, S の濃度が高い 0.6mass%Mn-0.04~0.06mass%S の試料 A-3, B-3 における

等温保持実験結果と、試料 B-3 の連続冷却実験結果を図示する。まず、試料 A-3 の結果について Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は、1673K で 1.2ks 溶体化処理を行った後、降温を開始、1590K に達したときの状態を示し、 γ Fe 単相である。Fig. 3(b) は 1423K で等温保持を開始した時点の状態を示し、 γ Fe 粒界と黒いくぼみ (hollow) が見える。このくぼみは、前章でも確認できたように、最初の昇温から溶体化までの過程で生成するものである。Fig. 3(c) に 1423K で 3.6ks 保持を行った後の状態を示すが、等温保持中、変化はなかった。この後さらに降温し、約 1177K から γ Fe 粒界で析出が開始し、約 1070K から γ/α 変態が観察された。972K に達した時点では Fig. 3 (d) に示すように、くっきりとした α Fe 粒界が見える。この後、粒内に析出物が一部観察された。さらに降温し、922K での状態を Fig. 3(e) に示す。

試料 B-3 における等温保持実験結果を Fig. 4 に示す。1636K で 1.2ks 溶体化処理を行った後、降温を開始し 1591K に達したときの状態を Fig. 4(a) に示す。 α 単相である。Fig. 4(b) は、1423K に達し保持を開始した時の状態を、Fig. 4(c) は 1423K で 3.6ks、等温保持を行った後の状態を示す。この(b), (c) 間の等温保持中に、 α/γ 変態が始まるが、 γ Fe 相の成長が途中で停止する。その後、降温して 952K に達したときの状態を Fig. 4(d) に示す。 γ/α 変態は、観察では確認できない。さらに降温すると、約 870K から微細な析出物が観察され、Fig. 4(e) に示すように 832K の状態では多数の微細な析出物が見える。

同じく試料 B-3 の連続冷却実験結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) では Fig. 4(a) と同様 α 単相である。Fig. 5(b) は、1423K に達した状態を示すが変化はない。さらに降温を続けると約 1390K で α/γ 変態を開始する。しかし、1290K 程度で γ Fe 相の成長が停止した。その後 1278K に達した時の状態を Fig. 5(c') に示す。さらに降温すると、990K 以下で微細な析出物が観察され始め、951K の状態を Fig. 5(d') に、832K での状態を Fig. 5(e') に示すように、多数の微細な析出物が観察される。

試料 B-1 の等温保持、連続冷却実験では、いずれも析出物は全く観察されなかった。観察された変態挙動のみ記述する。 α Fe 相で溶体化の後、降温して 1150K で α/γ 変態が開始した。約 1050K まで変態が非常にゆっくりと継続し、全体が変態することなく途中で停止した。この時、 α Fe 相と γ Fe 相が共存して

いたと考えられる。この後 γ/α 変態は確認できなかった。一方、0.2mass%Mn の試料 B-2 では、1514K~1470K の間で α/γ 変態が観察され、全体が変態完了した。さらに降温し、1186K~1090K の間でゆっくりとした γ/α 変態が観察され、この変態後 α 粒内に析出物が一部観察された。

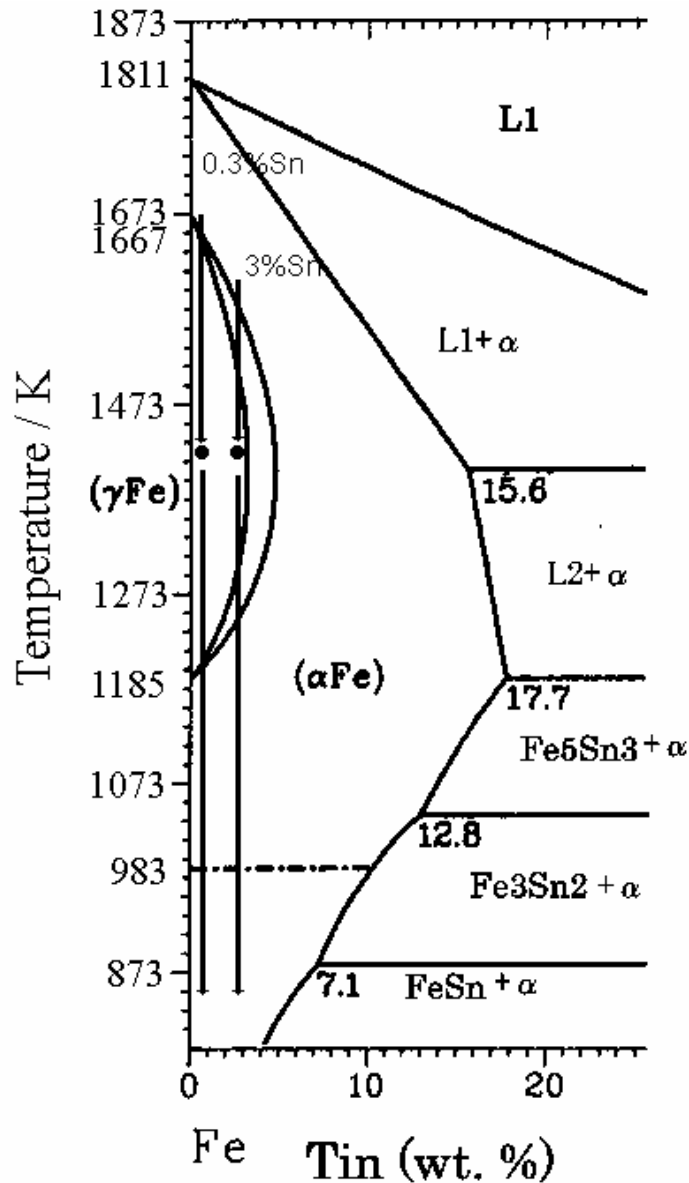


Fig. 2. Equilibrium phase diagram of Fe-Sn binary system.⁷⁾

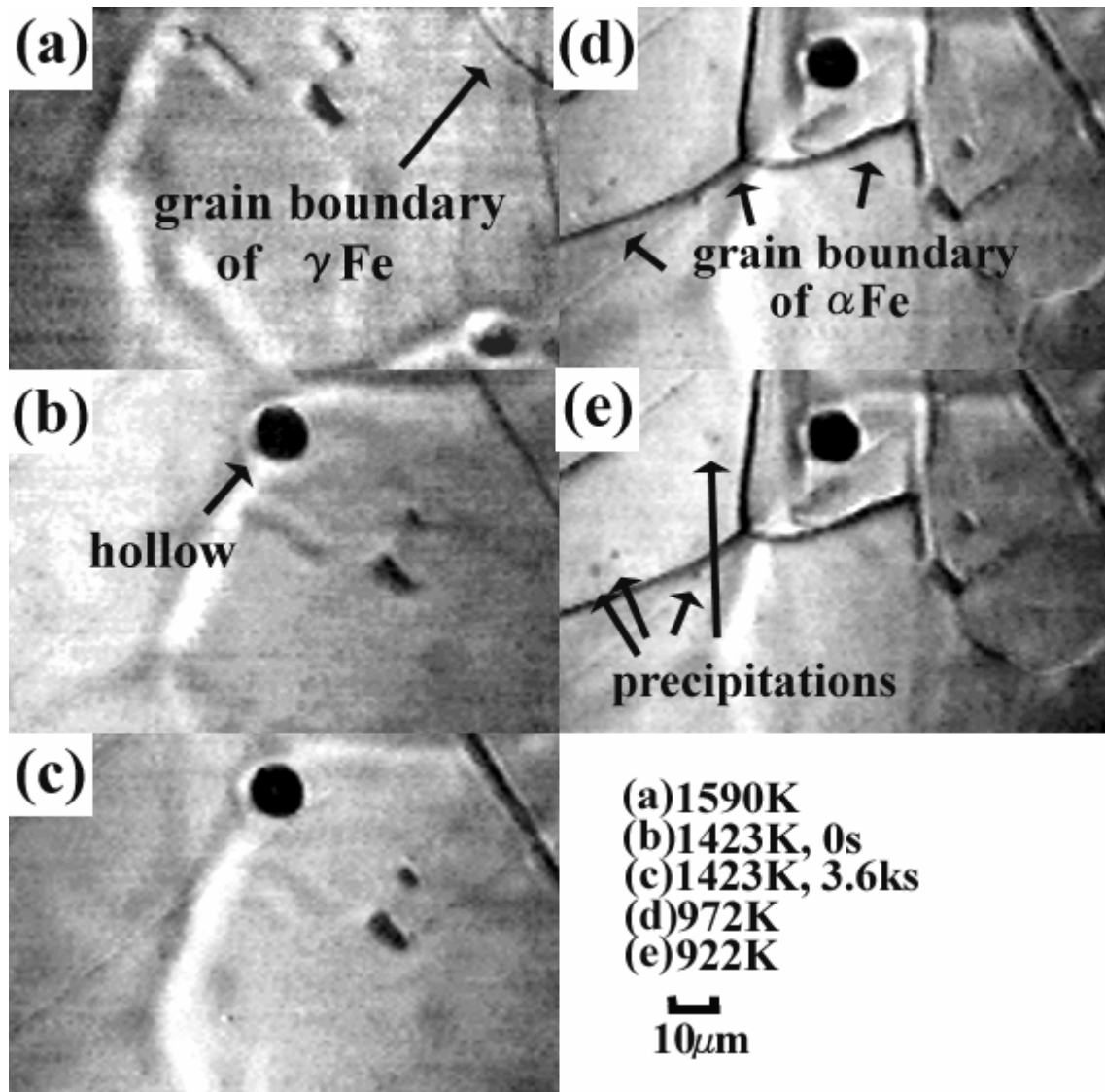


Fig. 3. Images by a confocal laser microscope (sample A-3 with Mn and S addition).

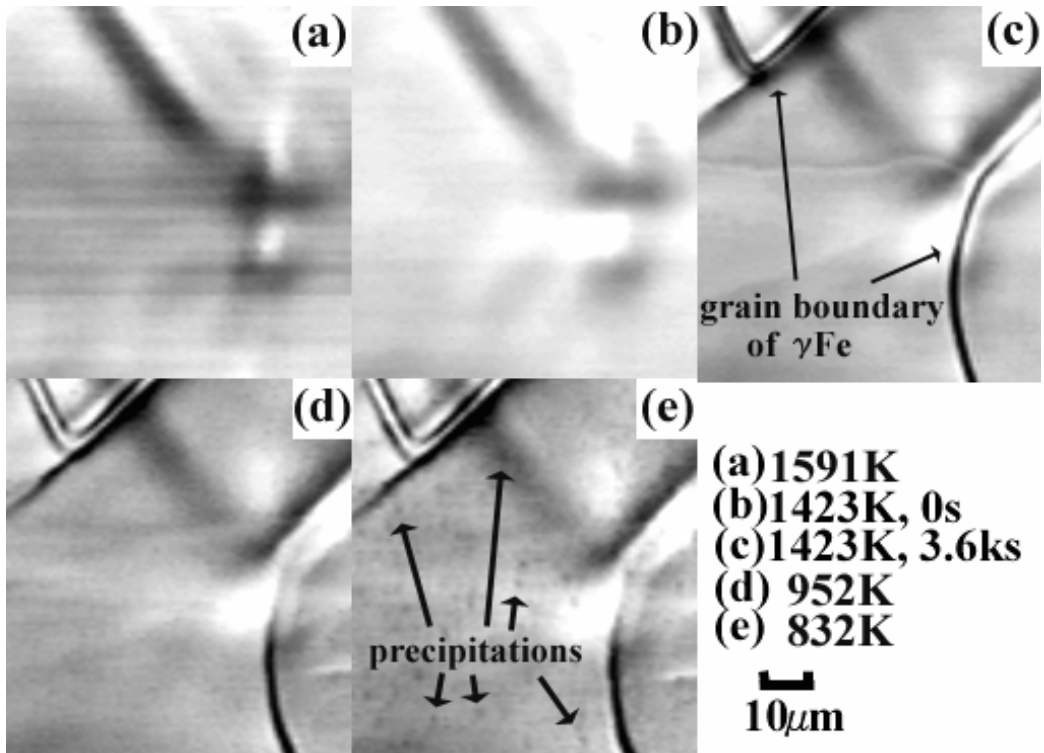


Fig. 4. Images by a confocal laser microscope (sample B-3 with Mn and S addition).

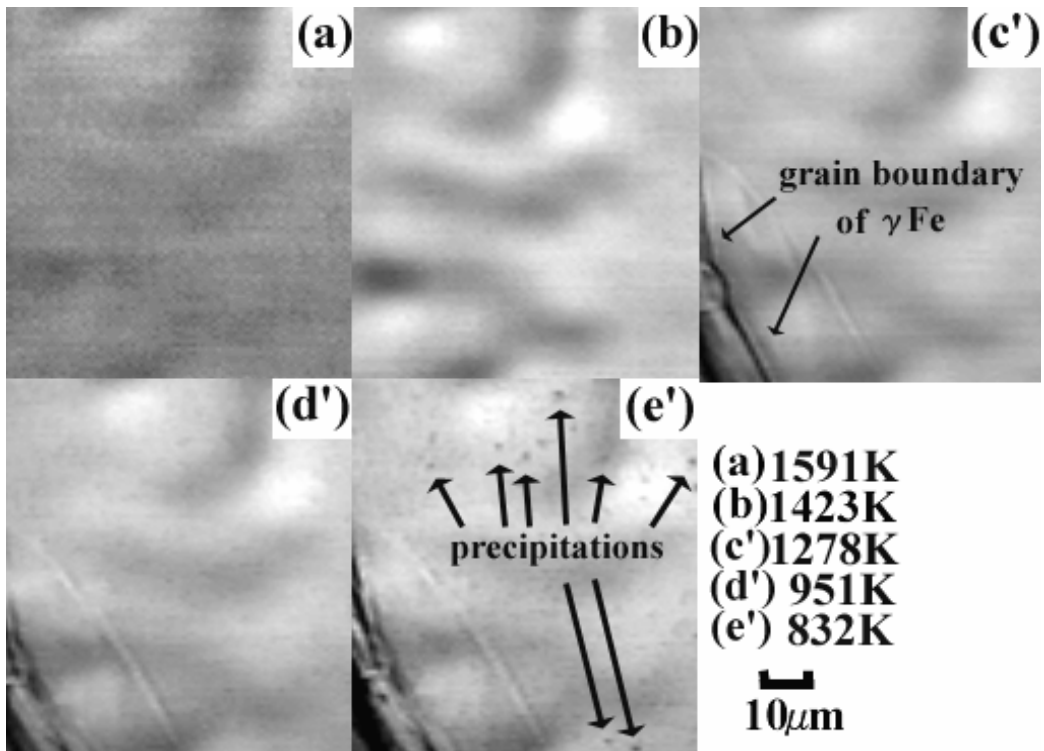


Fig. 5. Images by a confocal laser microscope (sample B-3 on the condition of continuous cooling).

3.2. 析出物個数密度の変化

各試料についてレーザー顕微鏡観察した画像を解析し、析出物の個数を計数した。求めた単位面積あたりの析出物個数変化を Fig. 6 に示す。試料 A-1, B-1 共に Mn, S 添加のない 0.3mass%Sn, 3mass%Sn 試料については、析出物が観察されなかった。A-2, A-3 の 0.3mass%Sn に Mn, S を添加した試料は、 γ/α 変態直前から、量は少ないが粒界に析出物が見られるようになった。変態後は、主に α Fe 粒界に、一部は粒内に析出物が観察された。

B-3 の 3mass%Sn に Mn, S を添加した試料は、等温保持か、連続冷却かに関わらず、1000K 程度までは全く析出物が観察されなかった。その後、連続冷却実験では約 990K から、等温保持実験では約 870K から微細な析出物が観察された。これはいずれも α 粒内の析出であった。この二つの実験結果において、析出開始温度、析出物個数密度の変化に若干の差が見られた。

試料 A-3, B-3 の結果を同じ等温保持実験で比較すると、0.3mass%Sn の A-3 試料がより高温から析出を開始する。これは主に粒界での析出である。0.3mass%Sn で、Mn, S 添加有りの場合、添加無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。MnS 不均質核生成能は、0.3mass%Sn の存在下でも小さくなるが、機能することがわかる。

A シリーズより B シリーズの方が、この粒界での析出が遅れていることを考えると、3mass%程度と高い Sn 濃度が影響しているものと考えられる。一方、この後降温しても顕著な変化に乏しい A シリーズに比べ、3mass%Sn の B シリーズでは粒内に微細な析出物が多数生成した。高い濃度の Sn が析出を遅らせると共に、多数の微細な析出を促進する可能性がある。このように鋼中の Sn が粒界、粒内での析出挙動に影響していると考えられる。次に詳細に析出物の種類、組成について分析し、析出時期、形態について考察する。

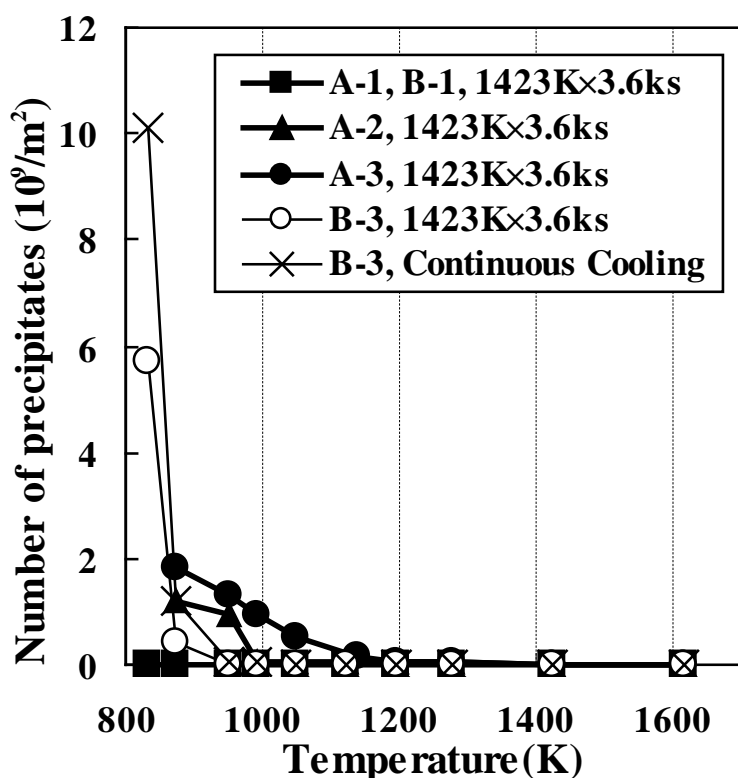


Fig. 6. Change in the number of precipitates in the images by a confocal laser microscope.

4. 考察

4.1. 析出物の形態分類と析出挙動

4.1.1. 0.3mass%Sn 系試料 A の析出物

Fig. 3 に示した、0.6mass%Mn-0.04~0.06mass%S の試料 A-1~A-3 の等温保持実験について、析出物の種類、組成について分析し、析出時期、形態について考察する。まず、試料 A-3 の SEM 観察像を Fig. 7 に示す。(a)SEM 像、(b)Mn K α 線像、(c)S K α 線像、(d)Sn L α 線像である。図に示したように、粒界に 1 μ m 程度の MnS、粒内に 1~3 μ m 程度の MnS が観察された。また、Sn の偏析は見られず、Sn 析出物も観察されなかった。レーザー顕微鏡で観察された、1177K 以下での γ Fe 粒界の析出物と、972K 以下での α Fe 粒内の析出物は Fig. 7 に示すように MnS である。

次に、この試料を FE-TEM で観察した結果 I A, II A, III A タイプの 3 種類の析出物群に分類できた。まず、I A タイプは、粒界に存在する 1~3 μ m の大きな析出物である。ここで、FE-TEM 観察像における粒界の確認は次のように行った。

はじめに、低倍率(倍率×500)で FE-TEM 観察した場合に、セメンタイト系の析出物がびっしりと粒界の跡と考えられる線上に明確に析出していることを確認した。次にこれを SEM 像と比較し、粒界の形状、結晶粒径、粒内、粒界に観察される他の析出物の配置が同等であることを確認し、はじめに確認されたセメンタイト系析出物の線状部分を粒界と判断した。

I A タイプの析出物の FE-TEM 観察像を Fig. 8(a)に示す。図中の(1)の部分は、EDS 分析の結果、Fig. 8(b)に示すように MnS と同定された。これは Fig. 7 の SEM 像で示した MnS であり、1177K 以下で γ Fe 粒界に析出したものである。A-1, A-2 の粒界には、FE-TEM 観察の結果、MnS は確認されなかった。

Fig. 8(a)中 (2)の部分において、EDS 分析をした結果を Fig. 8(c)に示す。別の部分で μ -ディフラクション構造解析をした結果、大きさが 1~10 μ m 程度の Fe_3C が粒界に析出していることが分かった。これは SEM では確認できなかった。A-1, A-2 試料でも同様に、粒界で carbide が析出しており、A-1 試料において、FE-TEM の μ ディフラクション構造解析を行ったところ Fe_3C であった。Sn 濃度が低い A シリーズでは、MnS と Fe_3C の I A タイプの析出が、B シリーズよりも高温で観察された。

II A タイプは粒内にあり、Fig. 9(a)の FE-TEM 像に示すような比較的大きな析出物である。図中(3)の部分は、EDS 分析の結果、Fig. 9(b)に示すように(Mn, Cu)S であった。このような棒状の(Mn, Cu)S と円形の(Mn, Cu)S が観察され、いずれも 0.1~3 μ m 程度の析出物であった。これら粒内の析出物は 972K 以下の α Fe 粒内で析出したものである。Mn 濃度が低い A-2 では、A-3 よりも微細な 50~100nm 程度の析出物のみであり、いずれも(Mn, Cu)S であった。小さな(Mn, Cu)S ほど、Mn よりも Cu の濃度を示す X 線の強度が比較的高くなっていった。50nm 程度の微細な析出物ほど、CuS の析出サイトとなりやすい可能性がある。A-1 については粒内の析出物は観察されなかった。なお、A-2, A-3 では、粒内に 0.5~1 μ m 程度の Fe_3C の析出物が観察された。これも 972K 以下で析出したものである。

III A タイプは同じく粒内にあり、Fig. 10(a)の FE-TEM 像に示すように 20~40nm 程度の極めて微細な析出物である。図中(4)の部分は、EDS 分析の結果、Fig. 10(b)に示すように CuS であった。また、Fig. 10(c)に示した μ -ディフラクションの構

造解析の結果、CuS は fcc 構造で、格子定数 $a=5.57$ の $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ と同定された。多数の超微細な析出物はいずれも CuS である。しかし、その析出サイトを同定することはできなかった。試料 A-2 においても、同様に超微細な CuS 析出物が観察された。A-1 の Mn, S を添加しない試料においては、他の粒内の析出物同様、CuS も観察されなかった。以上のように Mn, S を添加することで、Cu が超微細な CuS として析出することが分かった。Mn, S が何らかの極微小な析出サイトの提供に寄与しているものと考えられるが、詳細は今後の課題である。

A シリーズ全ての試料について、粒界、粒内のいずれにおいても、Sn の析出は認められなかった。

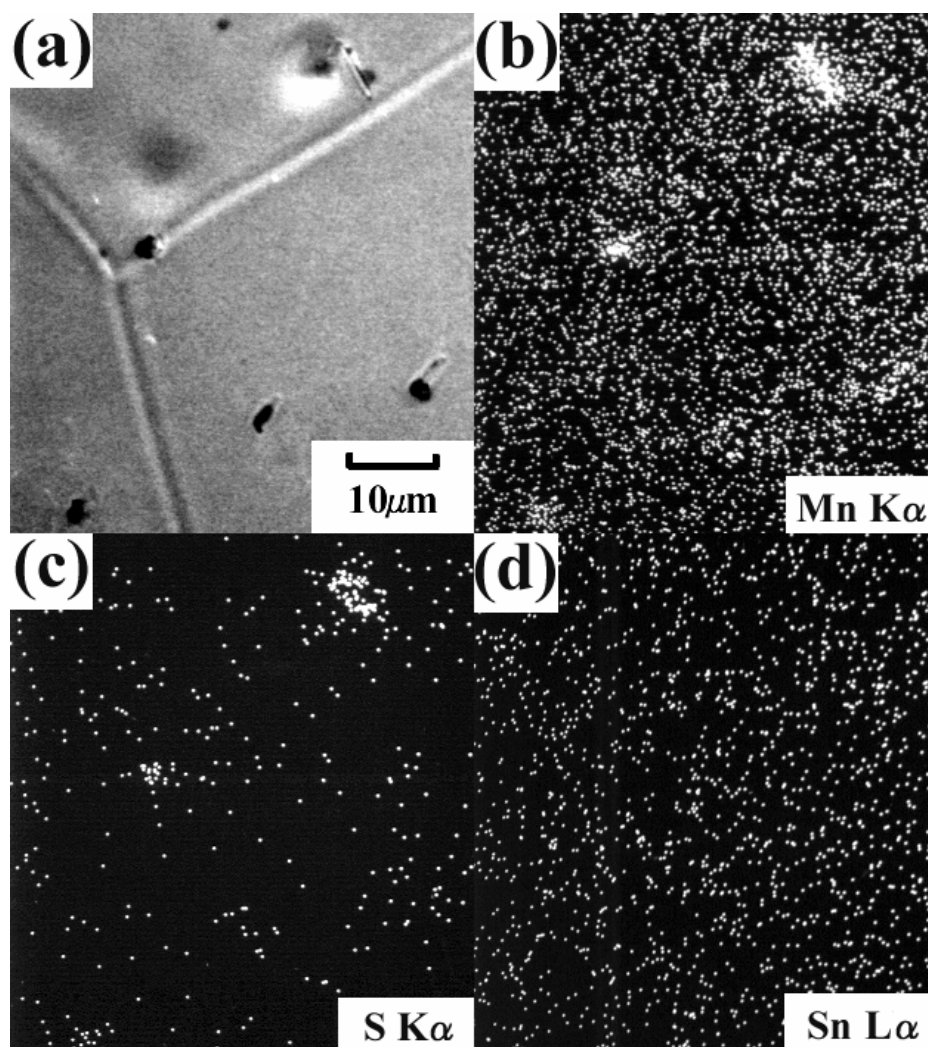


Fig. 7. SEM micrograph of MnS precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

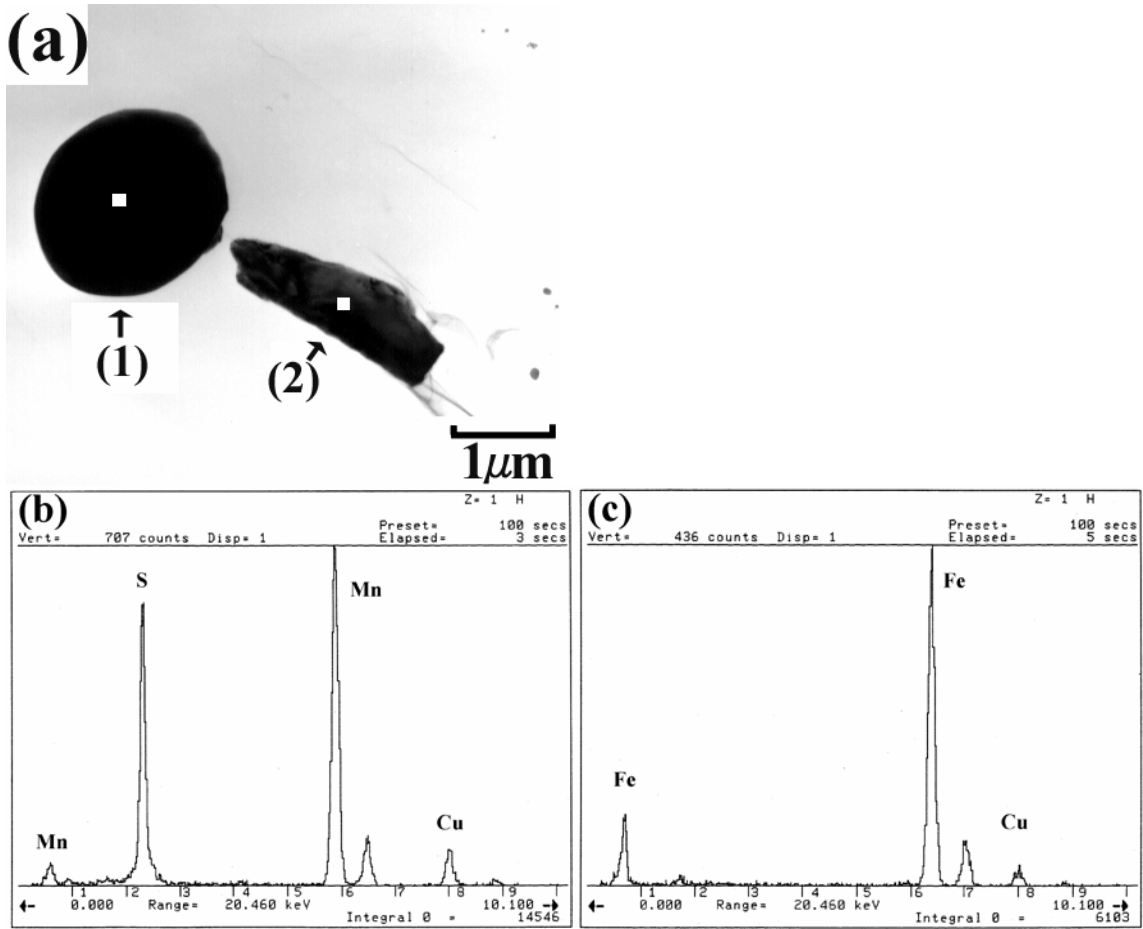


Fig. 8. FE-TEM micrographs of MnS and Fe-carbide precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

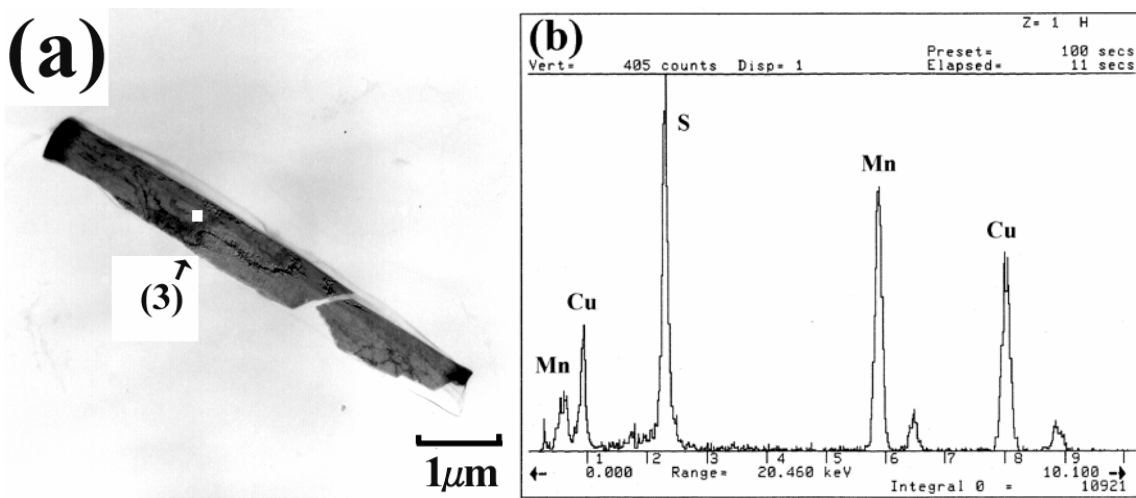


Fig. 9. FE-TEM micrographs of (Mn, Cu) S precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

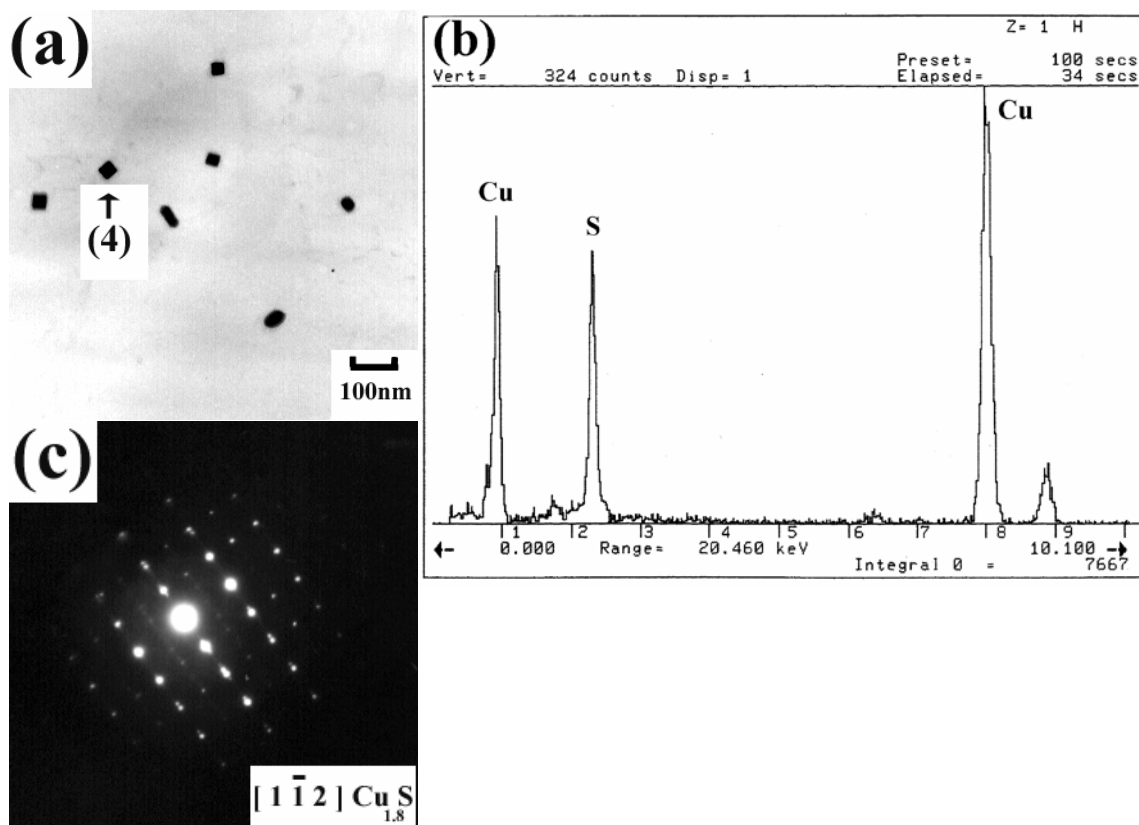


Fig. 10. FE-TEM micrographs of CuS precipitates in sample A-3 with Mn and S addition.

4.1.2. 3mass%Sn 系試料 B の析出物と連続冷却、等温保持の比較

Fig. 4, 5 に示した Fe-3mass%Sn-0.6mass%Mn-0.04mass%S の試料 B-3 について SEM 観察像を Fig. 11 に示す。(a)は連続冷却実験、(b)は等温保持実験を行った試料である。レーザー顕微鏡観察実験においては、析出開始温度、析出物個数密度の変化に若干の差が見られたが、SEM 観察像では、差がないと考えられる。組織、粒界の析出物の大きさや形状、粒内の析出物の大きさや形状については、差が見られない。Fe-0.015%Sn 合金における報告⁶⁾で、冷延後の再結晶挙動において Fe-Sb 合金と同様、熱履歴の影響を受けにくいことが分かっている。本研究の Sn 濃度は高いものの、連続冷却、等温保持の熱履歴が析出挙動へ大きく影響しないことは、これまでの報告と齟齬がない。

次に B-3 の等温保持実験について析出物の種類、組成について分析した結果を考察する。試料 A シリーズと同様、B シリーズについても FE-TEM で観察した結果 I B, II B, III B タイプの 3 種類の析出物群に分類できた。まず、I B タイプ

は、粒界に存在する $0.5\sim 3\mu\text{m}$ の大きな析出物である。この析出物の FE-TEM 観察像を Fig. 12(a)に示す。図中の(5)の部分は、EDS 分析の結果、Fig. 12(b)(c) に示すように、 $1\sim 3\mu\text{m}$ の Fe_3SnC (cubic, 格子定数 $a=3.86$)と同定された。すなわち Sn を含む炭化物である。B-1, B-2 の粒界にも同様の Fe_3SnC が確認された。なお、B-1 についてのみ Fe_3SnC に Fe_3C が一部混在して析出していた。

図中の(6)の部分は、Fig. 12(d)(e)に示すように、 $0.5\mu\text{m}$ の $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ で、fcc 構造(格子定数 $a=5.224$)を持つ。この析出物は B-2, B-3 の粒界で見られた。これら I B タイプの粒界析出は、レーザー顕微鏡では直接観察することができなかった。

また、II B, III B タイプは粒内の析出物であり、これらを Fig. 13(a)に示した。 $50\sim 500\text{nm}$ 程度のものを II B、 $20\sim 40\text{nm}$ 程度のものを III B とした。図中(7)で示した 20nm 程度の析出物は(b)(c)に示すように μ ディフракション結果を構造解析した結果 $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ である(fcc, 格子定数 $a=5.46$)と同定された。B-2 においても $20\sim 40\text{nm}$ の $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ の析出物を確認した。

50nm 程度の図中(8)の析出物は $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ であった。B-2, B-3 では $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ が確認された。これら II B, III B タイプの微細な析出物は Mn, S 添加のない B-1 では確認できず、B-1 にのみ、粒内に $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の FeSn carbide が確認された。A シリーズと同様に、Mn, S を添加することで、Cu が超微細な CuS として析出する。Mn, S が何らかの極微細な析出サイトの提供に寄与しているものと考えられるが、詳細は今後の課題である。そして、A シリーズに比較して約 900K 以下の低温域で、かつ多数 CuS が析出している。この析出挙動へは、高い Sn 濃度が影響していると考えられる。以上を Table 2 にまとめた。

B シリーズでは、A シリーズで確認できなかった Sn の析出物が、カーバイドとして粒界、粒内に析出することが分かった。

今回 A, B 両シリーズで得られた析出挙動においては、前章の Fe-10mass%Cu 系での結果に比べると、 $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{S}$ の析出温度が低い。前章では高温域で Cu 液相が生成するため、高温から析出した。今回の組成では、この Cu 液相が生成しないため、より低い温度での析出となったと考えられる。以上をまとめると、今回の析出挙動へは、Sn 濃度の高いことと、Cu 液相が生成しないことの 2 点が大きく影響していると考えることができ、Mn, S 有無が CuS の析出サイトの提供に関与していると考えられる。

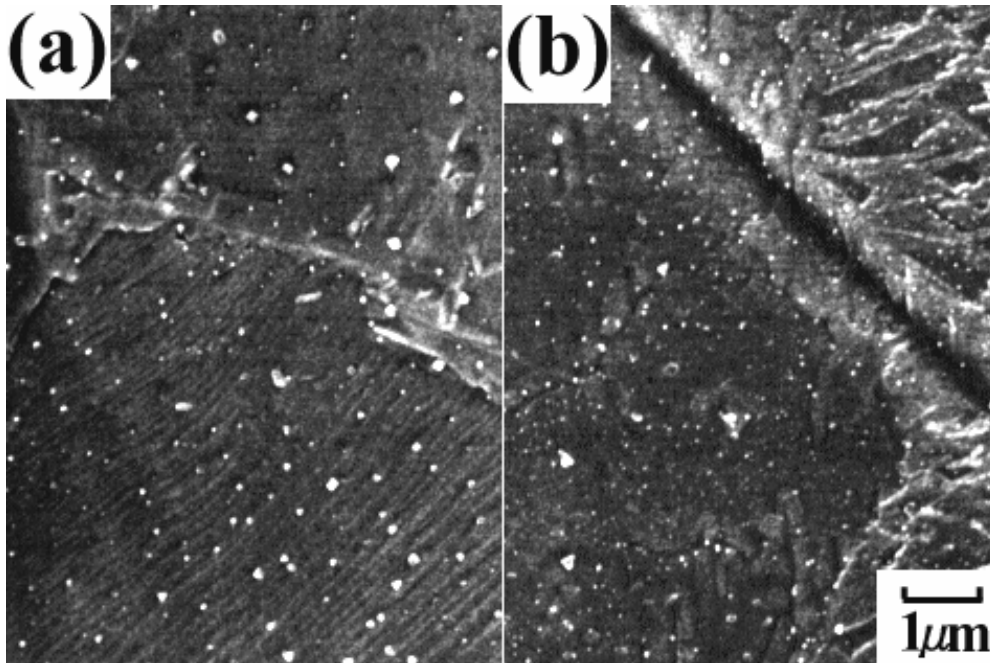


Fig. 11. SEM micrographs of MnS and Fe₃SnC precipitates in sample B-3 on the conditions of continuous cooling and 1423K×3.6ks with Mn and S addition.

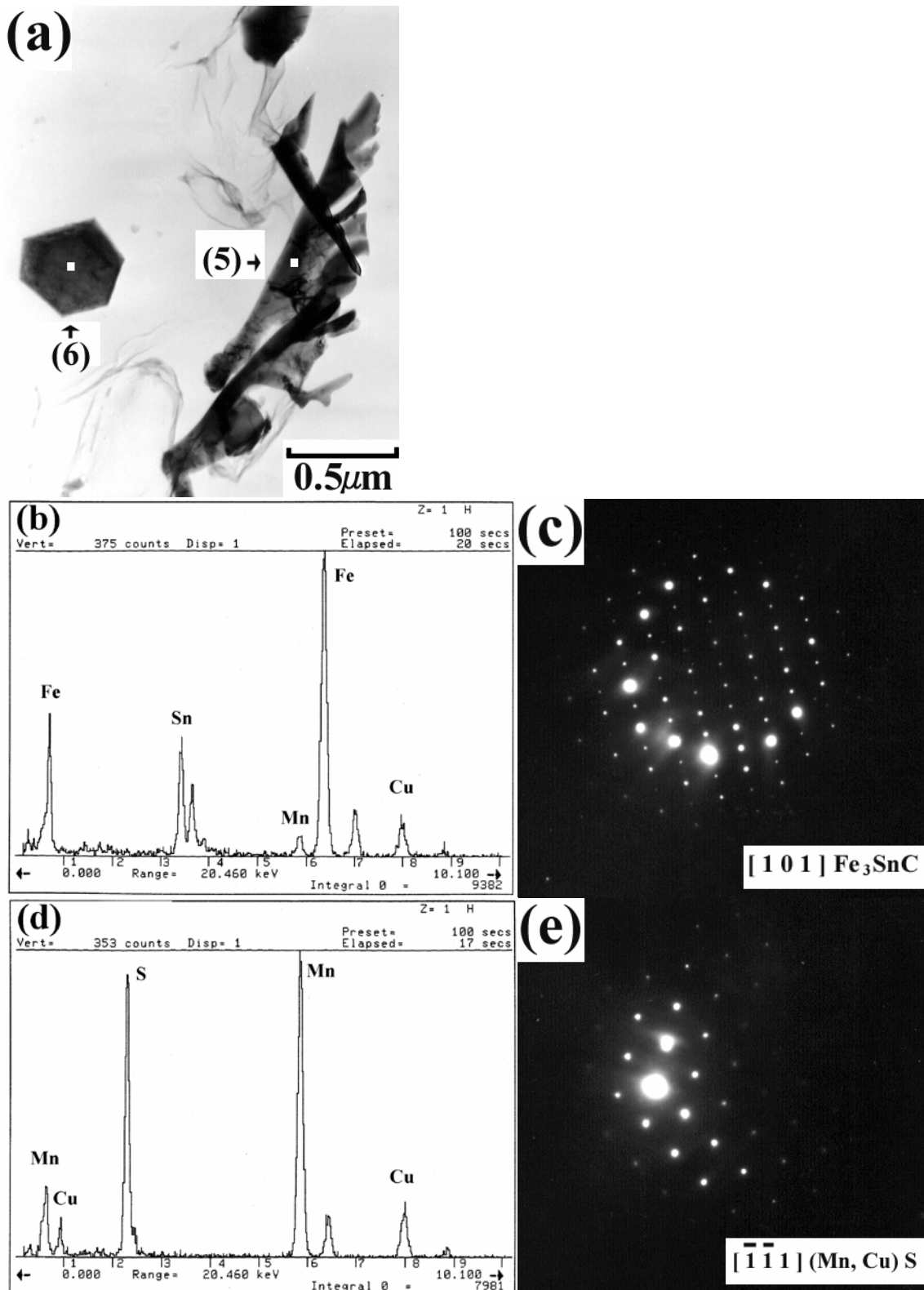


Fig. 12. FE-TEM micrographs of Fe_3SnC and MnS precipitates in sample B-3 with Mn and S addition.

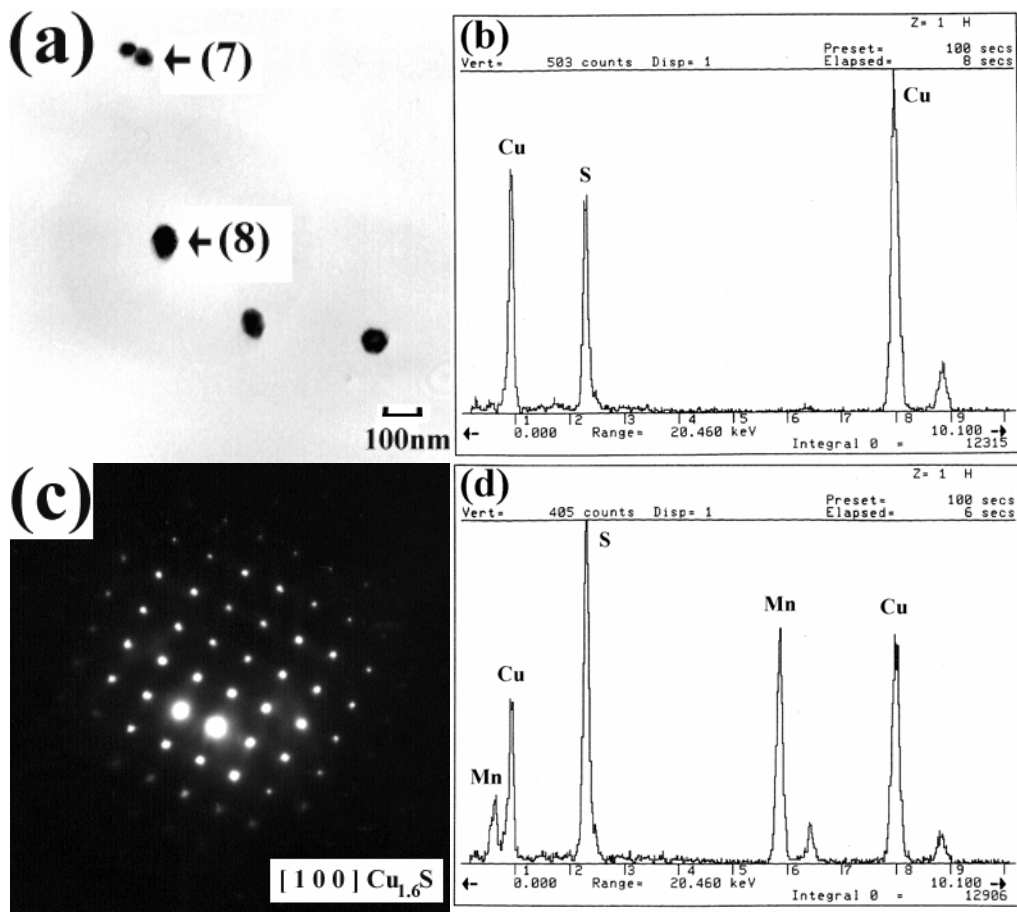


Fig. 13. FE-TEM micrographs of $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ and (Mn, Cu) S precipitates in sample B-3 with Mn and S addition.

Table 2 Features of precipitates in samples A and B.

Sample	A				B			
	A-1	A-2		A-3	B-1	B-2		B-3
I type	Fe_3C	Fe_3C		Fe_3C MnS	Fe_3SnC	Fe_3SnC	(Mn, Cu)S	Fe_3SnC (Mn, Cu)S
At grain boundaries	1~ 3 μm	1~ 3 μm		1~ 10 μm	1~ 3 μm	1~ 3 μm	0.5 μm	1~ 0.5 μm
II type	—	Fe_3C	(Mn, Cu)S	Fe_3C (Mn, Cu)S	FeSn carbide	(Mn, Cu)S		(Mn, Cu)S
In grains	—	0.5~ 1 μm	50~ 100nm	0.5~ 1 μm 0.1~ 3 μm	0.1~ 0.2 μm	0.5 μm		50~500nm
III type	—	Cu sulfide		$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	—	$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$		$\text{Cu}_{1.6}\text{S}$
In grains	—	20~40nm		20~40nm	—	20~40nm		20~40nm

5. 第3章のまとめ

Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn, Fe-0.05mass%C-3mass%Sn 鋼をベースとして、Cu が通常のトラップエレメントとして存在する濃度レベルにおいて、 γ Fe 相領域で連続冷却、もしくは等温保持して冷却する温度条件で析出挙動を調査した。また Sn, Cu 系の析出物との Mn, S 添加の影響について調査した。その結果、以下の事実が明らかになった。

- (1) I, II, IIIタイプの析出物群に分類することができた。
- (2) MnS の有無に関わらず、0.3mass%Sn 鋼において Sn を含む析出物は観察されなかった。
- (3) MnS の有無に関わらず、3mass%Sn 鋼において粒界に Fe_3SnC が析出した。
- (4) Mn, S を添加すると、0.3mass%Sn 鋼、3mass%Sn 鋼いずれにおいても α Fe 粒内に微細な(Mn, Cu)S と 20~40nm 程度の超微細な CuS が析出する。
- (5) 本実験条件における、等温保持、連続冷却では、析出挙動に明確な差はない。
- (6) 0.3mass%Sn 鋼で、Mn, S 添加有りの場合、添加無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。MnS 不均質核生成能は、0.3mass%Sn の存在下でも小さくなるが、機能する。

第3章の参考文献

- 1) K. Born: Stahl Eisen, 73(1953), 1268.
- 2) D. A. Melford: J. Iron Steel Inst., 200(1962), 290.
- 3) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: ISIJ Int., 37(1997), 217.
- 4) A. Nicholson and J. D. Murray: J. Iron Steel Inst., 203(1965), 1007.
- 5) A. Ohmori, A. Matsuzaki and K. Amano: ISIJ Int., 37(1997), 302.
- 6) W. C. Leslie, J. T. Michalak and F. W. Aul: Iron and Its Dilute Solid Solutions, ed. by C. W. Spencer and F. E. Werner [Interscience], (1963), 119.
- 7) ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker: ASM International, Ohio, (1992), 2-203.

第4章 MnS を用いた Fe-10%Cu-0.5%Sn 系合金における Cu, Sn の高温析出挙動

1. 緒言

第1章の序論に述べた通り、製鋼工程の主原料として鉄スクラップを使用する際、鉄スクラップ中の有害元素、または不要な元素が溶鋼に混入してくるため、リサイクル量が制限される。その代表的な元素であるトランプエレメント Cu や Sn は、一旦、溶鋼中に混入すると精錬で除去することが非常に困難であり、その鋼中濃度が増加すると熱間脆性の原因となり、鋼材の表面品質を劣化させたり、材料特性を悪化させたりする問題を引き起こす。また、第3章に述べた通り、Cu 脆化、材料特性に及ぼす Sn の影響が明確になってきているが、未だ Sn の高温析出挙動に関する基本的な知見がなく、Cu 無害化を視野にいれた Mn, S すなわち、鋼中非金属介在物 MnS による Cu の高温での不均質核生成挙動への Sn の影響について研究は未だなされてはいない。

第2章から第4章において、Cu 無害化提案・検証を行うため、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、合金系を変化させた一連の研究を行い、鋼中非金属介在物 MnS, Cu の高温析出挙動解明と MnS 析出制御について報告する。

本章において、第2章、第3章を組み合わせ Fe-10mass%Cu 系合金をベースに 0.5mass%Sn, Mn, S を添加した2種類の試料を用いて、(γ Fe+L)二相共存域で等温保持することにより、0.5mass%Sn が存在することで、液体 Cu の核生成挙動、すなわち MnS による Cu の不均質核生成挙動にどのような影響を与えるかについて検討した。高温での観察実験に主眼を置き、その後の電顕観察によって現象を裏付けることとした。

2. 実験方法

電解鉄と所定の合金原料約 120g を混合し、タングステン電極アーク溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気下で、2種類の供試材を溶製した。この2種類の供試材の化学成分を Table 1 に示す。極低炭素鋼に、Cu 濃度は 10mass%、Sn 濃度は

0.5mass%をベースとし、AはMn, Sを添加せず、BにはMn, Sを添加した。その供試材から、 ϕ 4.3mm \times 2mmのレーザー顕微鏡観察用の円柱状試料を切り出し、鏡面研磨を行った。

第2章で、Fe-Cu 2元系状態図¹⁾上で液体Cuの析出を観察するためにFe-10mass%Cu合金を選択した。本研究においても熱力学的状態図上で、液体Cuが析出する温度を確認する必要があると考え、Fe-0.5mass%Sn-Cu擬2元系状態を作成する。Fe-0.5mass%Sn-0.5mass%Cu合金とFe-0.5mass%Sn-10mass%Cu合金を製作して、DSC(differential scanning calorimetry method)を用いて、相変態温度や、融点を求める実験を行った。

「その場」観察実験装置として赤外線イメージ炉と組み合わせた共焦点走査型レーザー顕微鏡を用いた。これにより試料をアルゴンガス雰囲気下で加熱・冷却しながら観察することができる。連続冷却実験、等温保持実験としてFig. 1に示す温度条件で、昇温速度1.7K/sで加熱、1613Kで1.2ks溶体化処理後、0.33K/sで連続的に降温、等温保持については1423Kで3.6ks保持後、0.33K/sで降温した。レーザー顕微鏡観察は連続的に行っており降温中の挙動として、図中(a)~(f)で示した各時点の画像を実験結果として示す。それぞれのレーザー顕微鏡観察実験で得られた試料について、SEM, EDS分析を行い、さらに微細なCu, CuS系析出物を詳細に調査するため、非水和性溶媒を用いて電解エッチングを用いるSPEED法²⁾による抽出レプリカを作成し、もしくはイオンミリングを用いた薄膜を作成し、それらレプリカや薄膜を用いた200kV電界放出型透過電子顕微鏡(FE-TEM)と300kV高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)観察、EDS分析を行い、更にCu, CuSやMnS析出物の結晶構造を同定するために、 μ -ディフラクション解析を行い、JCPDS data systemで面間隔を決め、結晶構造を決定した。

Table 1 Chemical composition of samples (mass %).

Sample	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cu]	[Sn]	T. [Al]	[O]	[N]
A	0.0011	0.003	<0.002	0.010	<0.0003	10.03	0.48	0.002	0.0192	0.0006
B	0.0010	0.003	0.62	0.010	0.041	10.06	0.42	0.002	0.0263	0.0006

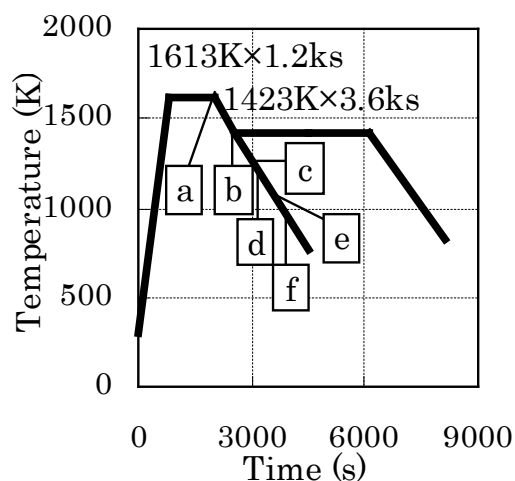


Fig. 1. Two heat patterns for *in-situ* observation experiment. The indications of a to f are the point where the images will be analyzed.

3. 実験結果

3.1. Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬二元系状態図の計算結果

Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬二元系状態を作成する為に、Fe-0.5mass%Sn-0.5mass%Cu 合金と Fe-0.5mass%Sn-10mass%Cu 合金を製作して DSC(differential scanning calorimetry method)で測定した。Fig. 2 に、市販の計算熱力学ソフトを用いて計算した Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬二元系状態を示す。計算熱力学ソフトにおいて、Imada ら³⁾の熱力学パラメーターを用いた。状態図上に、DSC 分析で得られた相変態点、融点をプロットした。計算状態図において、計算によって得られた破線で示した部分は確からしいと考えられるが、DSC 分析ではそれらに対応する変態点は得られなかった。第 2 章で示した Fe-Cu 二元系状態図と比較すると、0.5mass%Sn の添加によって、明らかに γ Fe の領域が小さくなり、液相領域が大きくなっている。今回、得られた Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬二元系状態図で、Cu と Sn が共存することで、Cu の熱間脆性がより悪化することが分かる。

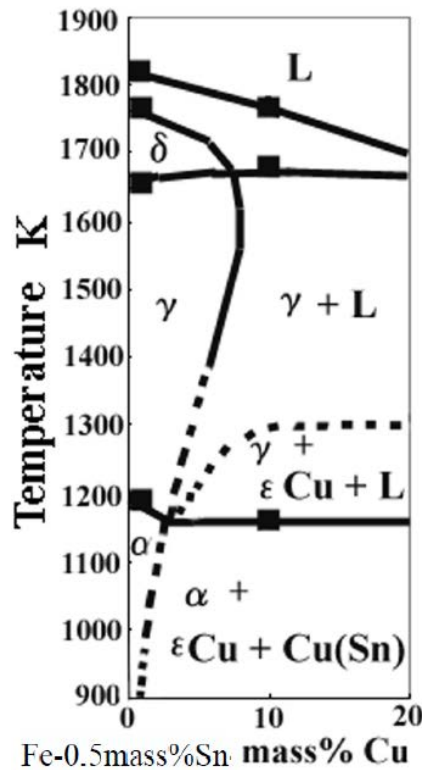


Fig. 2. Fe-0.5mass%Sn-Cu quasi-binary system phase diagram estimated by DSC analysis.

3.2. レーザー顕微鏡観察結果

試料 A, B のレーザー顕微鏡観察実験結果をそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に示す。試料 A は Mn, S を添加しない試料、試料 B は Mn, S を添加した試料であり、いずれも 1613K で 1.2ks 溶体化処理を行った後、0.33K/s で連続的に降温した実験での観察結果である。Fig. 3(a)は、1613K で γ Fe 粒界と黒いくぼみ (hollow) が観察される。今回求めて Fig. 2 に示した状態図によると、 γ Fe と液相が共存する。実際にレーザー顕微鏡で観察を行っている時、 γ Fe 粒界に液相が存在しわずかに表面張力で膨らみ揺動している様子が分かる。この時、析出物はまだ観察されない。黒いくぼみは第 2 章で観察されたとおりに、最初の昇温過程で Cu rich な部分が溶融して、液相が粒界に侵入、周囲に拡散することでできるくぼみである。Fig. 3(b) は降温し 1423K の時点であり、 γ Fe 粒界の液相がより明瞭に観察され粒界に沿って移動する様子が観察される。Fig. 3(b)と Fig. 3(c)の間 1420K で、液相が表面全体に濡れ広がった。表面で液相が集まり、その後、粒が浮か

び上がって、Fig. 3(c)、Fig. 3(d)に示すように降温時に微細析出物を形成した。この後さらに降温し、1060K 以下で液相が凝固し析出物が粒界上にも現れた(Fig. 3(e))。さらに降温すると、観察では 974K で γ Fe は α Fe に変態した。919K での状態を Fig. 3(f)に示す。相変態後、 α Fe 粒内で多数の微細析出物が出現した。

試料 B のレーザー顕微鏡観察実験結果を同様に Fig. 4 に示す。試料 B は Mn, S を添加したものである。Fig. 4(a) は 1613K で 1.2ks 溶体化処理を行った後の状態で、 γ Fe 相と γ Fe 粒界に揺動する液相が共存している様子が分かる。析出物はなく黒いくぼみが観察される。試料 B で Mn, S が存在する場合、液相が表面全体に浮かび上がり濡れ広がる現象は観察されず、Fig. 4(b) に示すように、粒界上の液相のみが明瞭に観察された。Fe-0.5mass%Sn-Cu-Mn-S 系と、MnS 析出物が存在することで、粒界における Cu の濃縮を抑制できていると考えられる。

Fig. 4(c) では、粒界には MnS 析出物を伴った Cu-Sn 析出物が観察された。液相が観察され、表面張力で膨らんだ様子が見える。さらに降温し、Fig. 4(d)を経過して 1110K まで降温してもそれほど変化はなかった。その後、1070K まで降温する間に、多数の微細析出物が粒内に現れ成長した (Fig. 4(e))。970K で γ Fe \rightarrow α Fe 変態が観察された。相変態後、 α Fe 粒内に多数の小さな析出物が生成した (Fig. 4(f))。

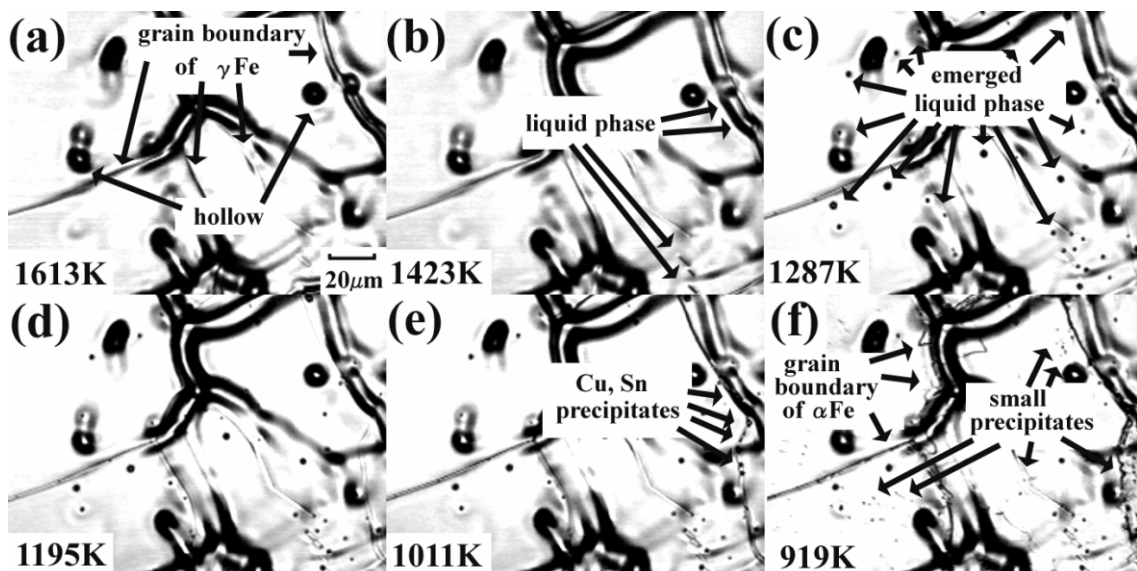


Fig. 3. The sequential images of Cu (Sn) precipitation observed by the confocal laser microscope in sample A on the condition of continuous cooling.

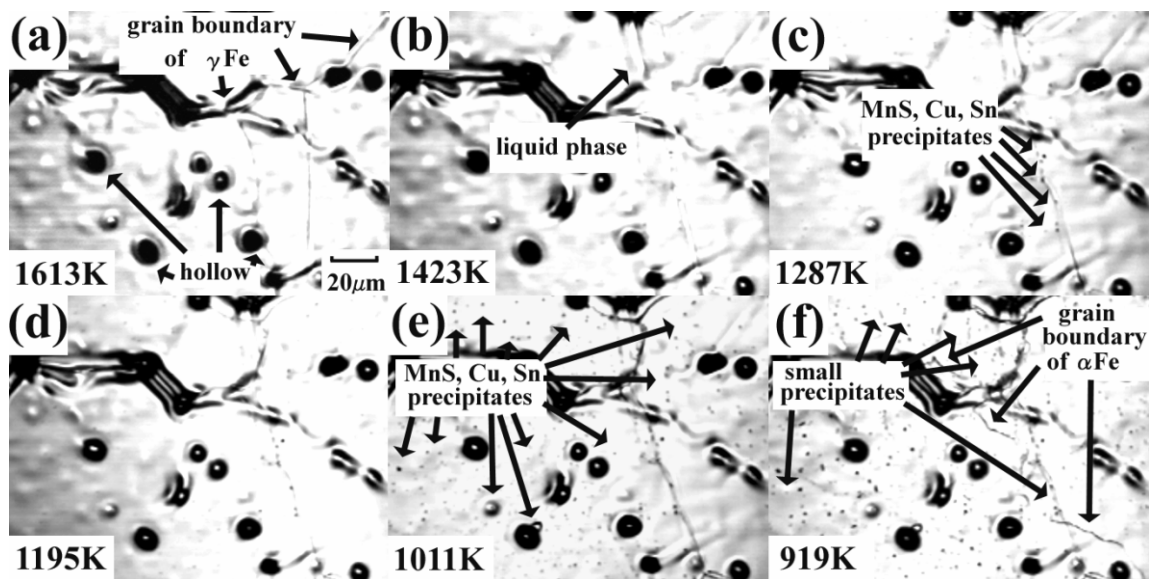


Fig. 4. The sequential images of MnS and Cu (Sn) precipitation observed by the confocal laser microscope in sample B on the condition of continuous cooling.

以上、連続冷却実験における観察結果を述べてきた。ここで、等温保持実験結果との比較を行う。Mn, S を添加しない試料 A では、1130K 以下まで連続冷却される間、液相が明瞭に明るくはっきりと観察された。これに反して Mn, S を添加した試料 B では、1423K で等温保持した場合、既にかなり多くの析出物が観察された。この高温で析出する温度は、連続冷却実験で析出物が析出する温度より高い。観察される他の高温挙動についても、試料 A, B での Mn, S 添加なし、Mn, S 添加有りに従うもので、ほぼ同じ挙動であった。

試料 A, B についてのレーザー顕微鏡観察実験結果に基づき、観察画像を解析し、析出物の個数を計数して、そこから求めた単位面積あたりの析出物の個数を Fig. 5 に示す。粒界で観察された液相等は、凝固して個々の単独の析出物として形状も確定した段階で計数し、析出物の個数として考慮した。同図中には、第 2 章で得られた結果を同様に示した。

Fe-Cu-Sn 3 元系の場合、いくつかの特徴が分かる。まず一つには、試料 A, B (Mn, S 添加なし、Mn, S 添加有り) の個数密度変化の差がとても大きい。試料 B は、試料 A に比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。

二つ目は、試料 A, B それぞれの、二つの実験熱処理パターンによる個数密度

変化の差がとても小さい。しかしながら、Sn がありながらも、Mn, S の添加がある試料 B において、連続冷却実験よりも、1423K で等温保持する間に、より高い温度で析出物が現れる現象は重要である。

最後の三つめは、本章 Fe-Cu-Sn 3 元系での析出物個数密度の増加挙動が、試料 A, B の Mn, S 添加無し、Mn, S 添加有りに関わらず、第 2 章の Fe-Cu 2 元系での高温析出挙動よりも遅れる、すなわち、低温側に移行しているという特徴である。以上の三つの特徴には、Sn が液相領域を拡大し影響を及ぼしていると考えられる。Fe-Cu-Sn 擬 3 元系状態図を既に Fig. 2 に示したように、事実として液相の領域が広がっていることを確認している。また、レーザー顕微鏡観察実験において、粒界で多くの液相析出物をより低温で観察した。

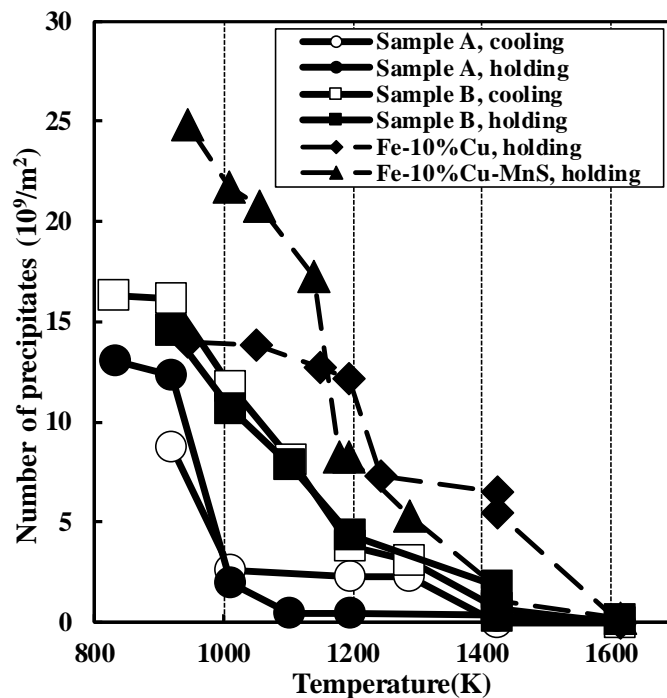


Fig. 5 Change in the number of precipitates with temperature counted on the images.

4. 考察

レーザー顕微鏡観察実験後の試料 A, B の析出物の SEM 観察像を Fig. 6 に示す。上半分で試料 A、下半分で試料 B について示した。そして、左半分で連続冷却

実験時の析出物を、右半分で等温保持実験時の析出物を示した。図中に示したように、I、II、IIIタイプの3種類の析出物群に分類できた。まず、Iタイプは、Fig. 6(a), Fig. 6(b)に示した γ Fe 粒界に存在するレンズ状の $1\mu\text{m}$ 以上の大きな析出物である。これらの析出物は、粒界に並んでおり高温では液体のフィルム状であった析出物である。Fig. 3(c), Fig. 3(d)で示した高温の γ Fe 粒界に発現した液相である。後ほど詳しく述べる通り、Cu-Sn合金である。

次に、IIタイプは γ Fe 粒内にある不規則な形状をした、 $300\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 程度の大きさの析出物である。Fig. 6(c)に示した大きな手指状の析出物は、中心部に核生成サイトが存在したと考えられる興味深い形状である。

三つ目の α Fe 粒内に析出した最も小さな析出物はIIIタイプであり、 γ/α 相変態の後に核生成した 100nm より小さな析出物である。

Fig. 7に試料BのIタイプの $1\mu\text{m}$ 程度の大きさの析出物についてTEM像を示す。Fig. 6(d)に示した粒界の析出物である。Fig. 7(a) 図中の1で示した部分でEDS分析した結果をFig. 7(b)に、結晶構造を示す電子線のディフラクションパターンをFig. 7(c)に示す。微量のSnを含有するCuであり、結晶構造は ϵ -Cuと同じfcc構造であることが分かった。Cu-Sn状態図⁴⁾では、微量Snを含有するCuは α Cu 固溶体と定義され、微量Sn領域でもあり共晶ではない。Iタイプの析出物のTEM-EDSによる同定を進めた結果、試料A(Mn, S添加無し)では、大部分が $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 程度のCu(Sn)固溶体であることが分かった。いくつかの γ Fe 粒内の析出物は微量の Al_2O_3 や、 SiO_2 介在物を含んでいることが確認できた。

これに反して、試料B(Mn, S添加有り)の粒界上の約 $1\mu\text{m}$ の析出物は、EDS分析で(Mn, Cu) Sであると同定された。(Mn, Cu) S析出物であると、MnSとCu(Sn)析出物の複合析出物であると想定することができ興味深い。試料Bでは、最初に高温でMnSが核生成して、それを起点にCu(Sn)が不均質核生成すると考えられる。この析出物が、最終的に複合析出物(Mn, Cu) Sとなりうることを示している。以上をまとめると、高温で粒界に析出した液体Cuが、後、降温されながら凝固しFig. 7(a)に示したCu(Sn)、(Mn, Cu) Sを形成したと考えられる。

次に、Fig. 8、Fig. 9に連続冷却実験での試料BのIIタイプの析出物について示す。Fig. 8 図中2で示した 300nm の析出物をTEMで分析した結果、fcc構造のCu(Sn)固溶体であることが分かった。Fig. 9に示した約 300nm の複合析出物

は図中 3, 4, 5 で示した位置の組成、結晶構造 (Fig. 9(e)) は、いずれも Sn を含有せずそれぞれ ϵ -Cu, (Mn, Cu) S、そして fcc 構造で格子定数 5.57 \AA の $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ であった。 ϵ -Cu は小さな 100nm 程度の大きさで、MnS に不均質核生成して、II タイプの析出物を生成したと考えられた。

Fig. 10 に、III タイプとして示した析出物は、 15nm 程度の極めて微細な析出物である。図中 6 で示した位置の組成、結晶構造 (Fig. 10(c)) は、 ϵ -Cu 析出物で、格子定数 3.615 \AA の fcc 構造を持つことがわかった。 50nm よりも微細な ϵ -Cu 析出物は、Sn を含まない。

比較的大きな 100nm 以上の II タイプの析出物は Sn を含有する。また、 γ Fe 粒界に析出した比較的大きな Cu 析出物、液体 Cu フィルム状析出物も Sn を含有した。Sn は、非常に容易に液体 Cu 相に溶解し、液相領域を拡大する。MnS が一緒に存在する場合は、Sn を含有する Cu は MnS に不均質核生成する。

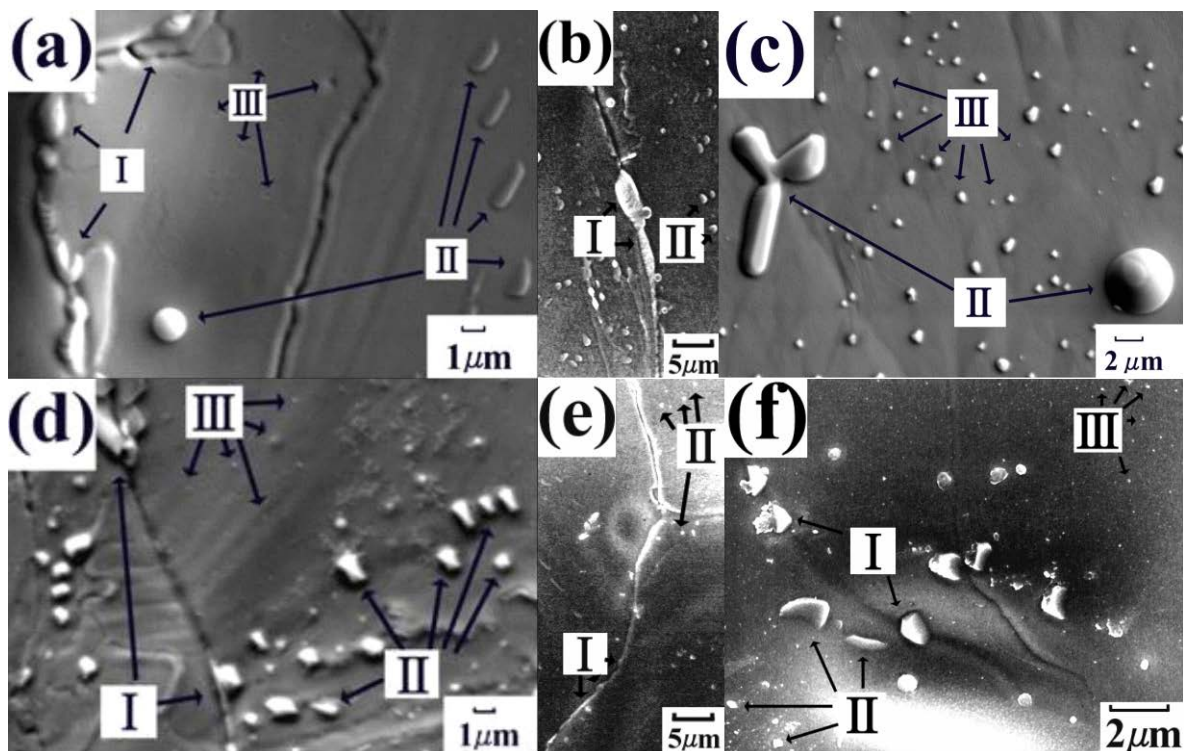


Fig. 6. SEM images of three types of the precipitates, I, II and III. (a): sample A, continuous cooling, (b) and (c): sample A, holding treatment, (d): sample B, continuous cooling, (e) and (f): sample B, holding treatment.

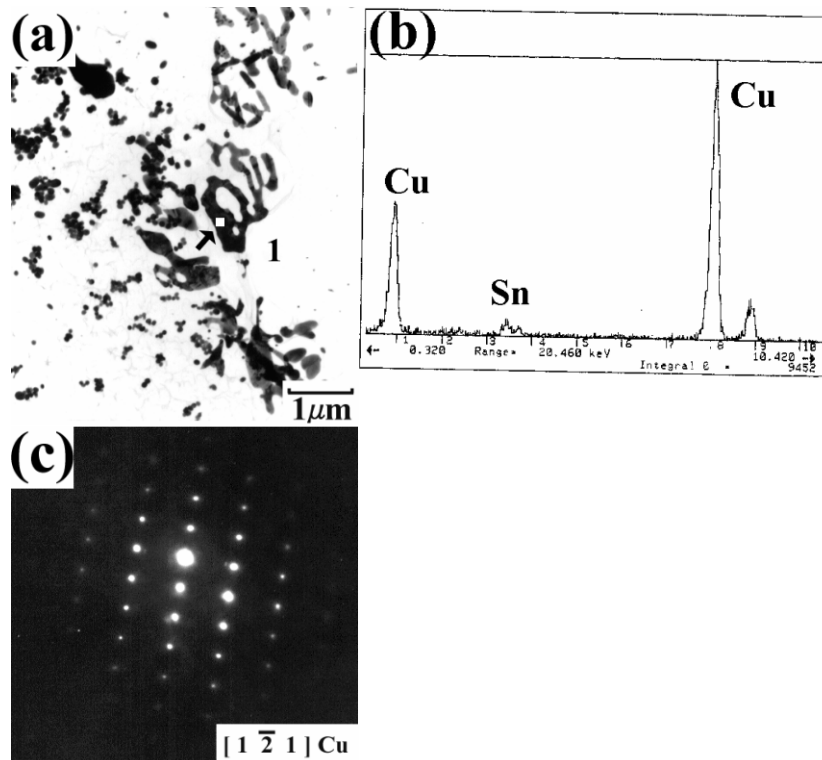


Fig. 7. The detail of Type I precipitates analyzed by TEM indicating Cu-Sn alloy in sample B. The figure corresponds to Fig. 6(a).

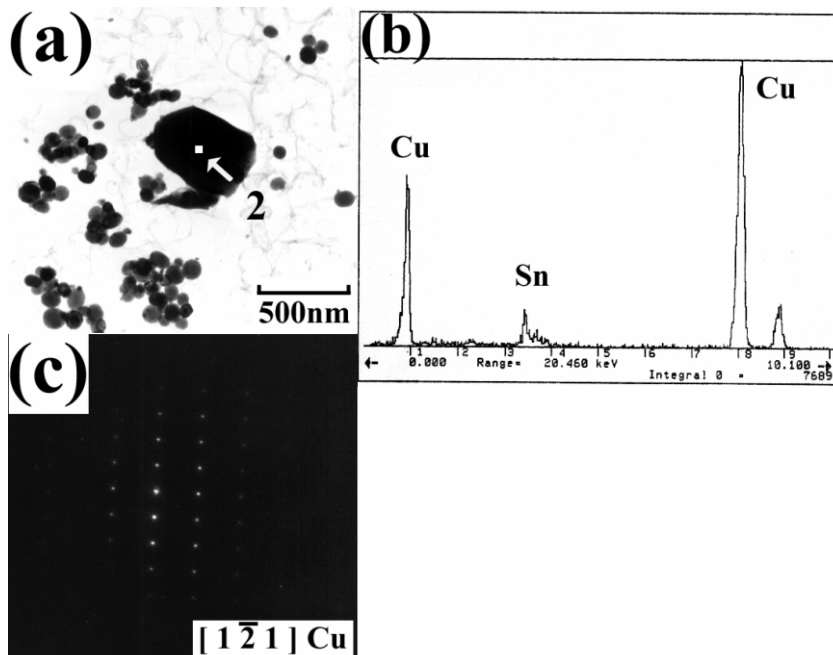


Fig. 8. TEM micrographs of Cu (Sn) classified into type “II” in sample B in the case of continuous cooling.

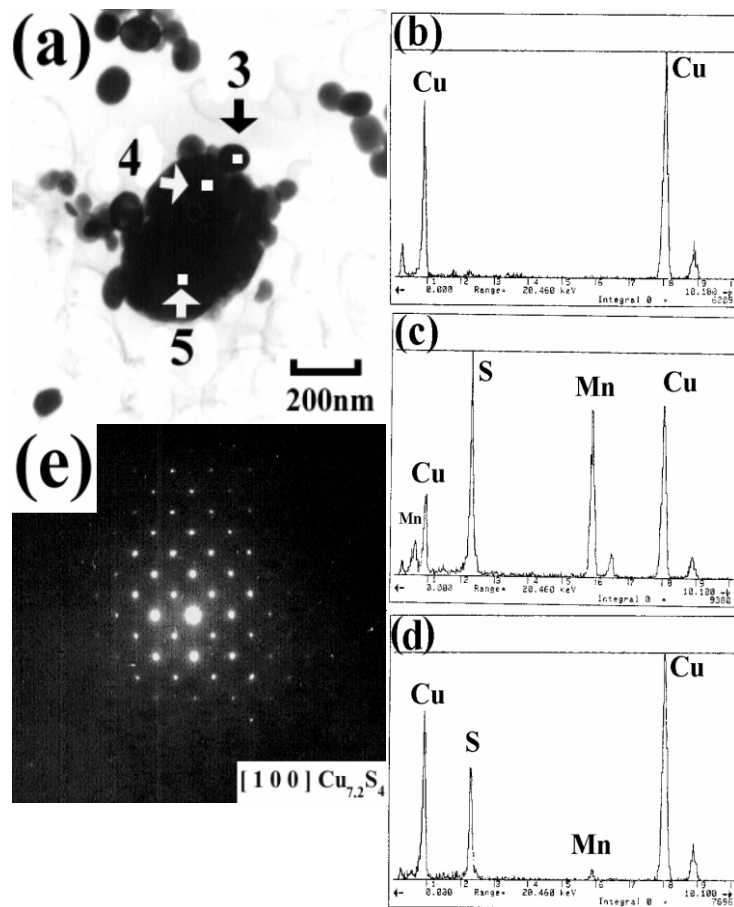


Fig.9. TEM micrographs of (Mn, Cu) S, Cu and $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ precipitates in sample B in the case of continuous cooling.

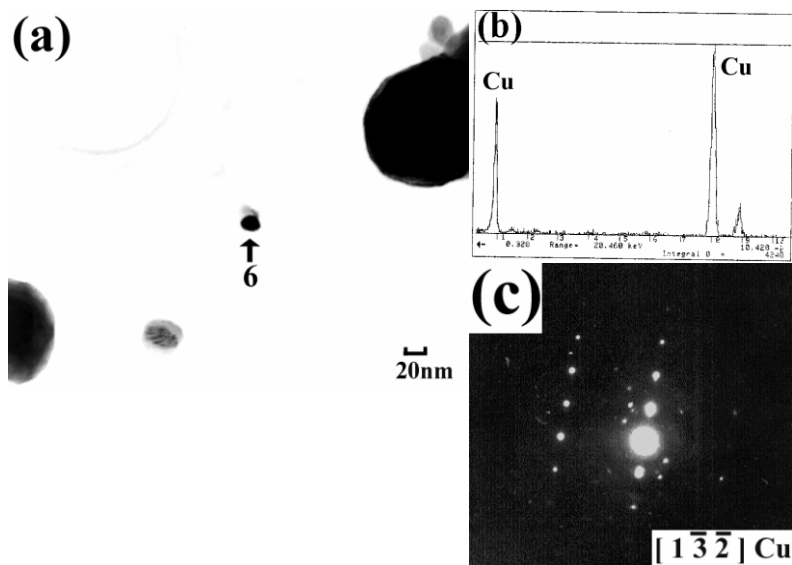


Fig.10. TEM micrographs of Cu precipitate in sample B in the case of continuous cooling.

5. 第4章のまとめ

Fe-10mass%Cu 系合金をベースに 0.5mass%Sn, Mn, S を添加した 2 種類の試料を用いて、(γ Fe+L)二相共存域を通過する連続冷却、(γ Fe+L)二相共存域で等温保持することにより、高い濃度の Cu, Sn が共存する場合の、液体 Cu の核生成挙動、すなわち Cu の不均質核生成挙動に及ぼす MnS の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 析出物のタイプを I, II, IIIタイプの 3 種類の析出物群に分類できた。まず、Iタイプは、 γ Fe 粒界に存在するレンズ状の $1\mu\text{m}$ 以上の大きな析出物であり、 γ Fe 粒界に並んだ高温ではフィルム状の液相 Cu-Sn 合金である。IIタイプは γ Fe 粒内にある不規則な形状をした、 $300\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 程度の大きさの Cu(Sn)析出物である。三つ目の α Fe 粒内に析出した最も小さな析出物はIIIタイプであり、 γ/α 相変態の後に核生成した 100nm より小さな Cu 析出物である。

(2) Fe-Cu 2 元系状態図と比較すると、0.5mass%Sn の添加によって、明らかに γ Fe の領域が小さくなり、液相領域が大きくなっている。得られた Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬 2 元系状態図で、Cu と Sn が共存することで、Cu の熱間脆性がより悪化することが分かる。

(3) Fe-Cu-Sn 3 元系で、Mn, S 添加有りの場合、添加無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。ただし、実験熱処理パターンによる個数密度変化の差がとても小さい。しかしながら、Mn, S の添加がある試料 B において、連続冷却実験よりも、 1423K で等温保持する間に、より高い温度で析出物が現れる現象は重要である。第 2 章の Fe-Cu 2 元系での高温析出挙動よりも遅れ、低温側に移行する。MnS 不均質核生成能は、0.5mass%Sn の存在下で小さくなるが、機能する。

第4章の参考文献

- 1) ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, ASM International, Ohio, (1992), 2-168.
- 2) F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto: J. Jpn. Inst. Met., 11(1979), 1068.
- 3) F. Imada, T. Jyodai, M. Hasebe, N. Murakami and T. Kobayashi: CAMP-ISIJ, Vol. 7(1994), 886.
- 4) ASM Handbook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker: ASM International, Ohio, (1992), 2-178.

第5章 非金属介在物 MnS の制御による局部延性の向上

1. 緒言

第1章の序論に述べた通り、製鋼工程の主原料として鉄スクラップを使用する際、鉄スクラップ中の有害元素、または不要な元素として鋼中トランプエレメント Cu は溶鋼に混入してくるため、リサイクル量が制限される。鋼中トランプエレメント Cu は、一方では、鋼の重要な強化元素のひとつである。自動車軽量化による燃費向上と衝突安全性の両立に向けて、高強度深絞り用鋼板が自動車車体へ適用されている。適切な溶体化処理、時効処理を行うことで Cu 析出型高強度鋼とすることができるとした^{例えば 1-3)}。

第2章から第4章において、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、Fe-C-Cu-Sn 系合金を用いて、合金系を変化させた一連の研究を行い、鋼中非金属介在物である MnS 析出物を用いた不均質核生成によって、液体 Cu が高温析出する現象、液体 Cu の核生成挙動、ならびに Sn の影響を検討し、硫化 Mn 焼成物と液体 Cu との接触角測定した結果を用いて不均質核生成頻度の推算を行った。

その結果、MnS 基板上で Cu の接触角 60° を実測し、この値で不均質核生成頻度の推算を行うと結果とよく一致した。等温保持することで連続冷却よりも、Cu が約 90°C 高温側から析出することが分かった。非金属介在物 MnS を用いた鋼中トランプエレメント Cu の不均質核生成は有効であることが分かった。

また、鋼中 Sn の濃度を変化させた検討を行い、Cu と Sn が共存することで液相領域が拡大し、Cu の熱間脆性がより悪化することを確認した。Cu-Sn 共存下においても、Mn, S 添加有りの場合、無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加することが分かった。Fe-Cu 2 元系と比べて、Fe-Cu-Sn 3 元系では、高温析出挙動が遅れ、低温側に移行することを確認した。以上のことから、MnS による Cu の不均質核生成は、 $0.3\sim 0.5\text{mass}\%\text{Sn}$ の存在下で小さくなるが、機能することを明らかにした。

従って、鋼中非金属介在物 MnS を用いて Cu を無害化し、自動車車体等の鋼板へ Cu を効果的に利用していくためには、MnS そのものが材質特性にどのよう

に影響するかを明らかにすることが重要である。本章において、鋼中非金属介在物 **MnS** の好ましい形態について実験調査、検討を行う。

近年では、自動車車体に適用される高強度鋼板⁴⁾には高いプレス成形性が求められ、延性(均一伸び)と穴抜き性の両立が課題となっている。そうした材質特性の第一の支配因子はマイクロ組織の均一度、マイクロ組織間強度差である⁵⁾が、他の有力な支配因子として鉄炭化物(セメンタイト)や**MnS**などの鋼中非金属介在物⁶⁻¹²⁾が挙げられる。**MnS**など鋼中非金属介在物は、熱間圧延、冷間圧延の時に圧延方向に伸長し、いわゆるA系と呼ばれる非金属介在物となり、非金属介在物自身の割れやフェライト-非金属介在物界面の剥離を起こし、引張軸方向の割れに繋がるものが多い。しかしながら、小指ら⁸⁾は顕微鏡観察による手法を用いているため、非金属介在物の同定は行っておらず、**MnS**についての言及はない。

このように**MnS**は鋼中の有害な**S**を固定するために必要な非金属介在物であるものの、自動車車体に適用される高強度鋼板での重要な特性である穴抜き性(局部延性)への影響は、未だ明らかにされていない。

そこで、本章では鋼中非金属介在物**MnS**の鋼材特性への影響、とくに自動車車体に適用される高強度鋼板で重要な穴抜き性(局部延性)について着目し、鋼中**S**濃度が0.002-0.01%の低濃度域における**Mn**, **S**の濃度、非金属介在物**MnS**や Al_2O_3 の析出状態が与える影響について実験を行った。

2. 実験方法

大気圧下 Ar ガス雰囲気溶解炉を用いて CO シリーズ鋼(CO 鋼と略す)を、真空溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気下で TS シリーズ鋼(TS 鋼と略す)をそれぞれ溶解した。CO 鋼は汎用 440MPa 級ハイテン鋼を模擬した低炭素鋼で、TS 鋼は Cu 添加型高強度鋼のベース鋼を模擬した極低炭素鋼で、いずれも局部延性への非金属介在物の影響を見るために、均一なフェライト組織鋼である。

CO 鋼は、純鉄、炭素、フェロシリコン合金、マンガン合金、りん鉄を所定量準備後、合計 500g を、ハイアルミナるつぼで高周波誘導溶解炉を用いて、Ar 雰囲気下、溶解した。TS 鋼は、純鉄、炭素、フェロシリコン合金、マンガン合金、フェロクロム合金、りん鉄を所定量準備後、アルミナるつぼで、合計 50kg とし、高周波誘導真空溶解炉を用いて、減圧 Ar 雰囲気下、溶解した。いずれの

シリーズ鋼も溶解した後、硫化鋼を用いて S 濃度を調整したのち攪拌し、Al 合金を投入して脱酸を行い、約 2 分間攪拌して電源断し、鋳型内で凝固させた。CO 鋼は、 $\phi 37\text{mm} \times 68\text{mmH}$ のインゴットとし、TS 鋼は $220\text{mmW} \times 350\text{mmH} \times 90\text{mmT}$ の鋳塊とした。得られた供試鋼の化学成分値を Table 1 に示す。溶鋼[S]濃度レンジは 0.0022-0.0094% であり、通常の鋼材の[S]濃度をカバーしている。いずれのシリーズ鋼にも、母材中 Cu 濃度が 20ppm 以下である純鉄を使用しており、Cu の化学分析は省略した。

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

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N
CO20	0.046	0.50	0.76	0.061	0.0020	-	0.017	0.0016
CO22	0.045	0.48	0.75	0.061	0.0022	-	0.017	0.0016
CO44	0.043	0.48	0.73	0.062	0.0044	-	0.019	0.0015
CO66	0.041	0.48	0.74	0.062	0.0066	-	0.019	0.0015
CO90	0.045	0.49	0.75	0.062	0.0090	-	0.019	0.0015
TS30	0.0020	1.21	0.15	0.061	0.0030	1.50	0.029	0.0018
TS60	0.0018	1.22	0.15	0.062	0.0058	1.51	0.029	0.0019
TS90	0.0019	1.22	0.15	0.062	0.0094	1.51	0.029	0.0019

CO 鋼のインゴットの下面から 30mm の高さ位置で、巣を避けて $\phi 8\text{mm} \times 12\text{mmH}$ の円柱状試験片を切り出し、Thermecmaster-Z (Fuji Electronic Ind. Co.)を用いて Fig. 1 に示す熱処理、熱加工パターンを用いて、熱間圧縮試験を行い、熱間加工前後の鋼中非金属介在物の変形挙動を調査した。試験片は Thermecmaster-Z において、 1250°C で 10 分間保持し均一化処理を行ったのち、 1100°C で 2.2mm 厚みまで圧縮した。減厚率は 82% である。熱間加工前後の試験片から、観察試料を切り出して鏡面研磨を施したのち、SEM 観察に供した。EDS 分析で非金属介在物の組成を求め、形態、とくに熱間加工前後のアスペクト比の変化に着目して調査した。

TS 鋼は、それぞれの鋳塊を、加熱、粗圧延し、加熱炉温度 $1000\text{-}1250^{\circ}\text{C}$ で再加熱したのち、4mm 厚まで仕上げ圧延を行い、その後、0.8mm 厚まで冷延、 800°C で焼鈍した。焼鈍板から引張試験片を作成して、降伏応力までは 1.0mm/min のクロスヘッドスピードで、降伏後は 10mm/min のクロスヘッドスピードで引張試験を行って、Fig. 2 に示すように引張試験後のネック部の絞り値(RA)の測定を行った。また、引張試験後のネック部から観察用試験片を切り出し、樹脂埋め、

鏡面研磨後、SEM 観察を行った。また、SEM 観察で $1\ \mu\text{m}$ 以上の非金属介在物とボイド個数密度分布を求めた。前田らが穴広げ性は打ち抜き端部の極限変形能(局部延性)と対応している⁵⁾ことと、諏訪らが局部延性は絞り値(RA)で評価できる¹¹⁾ことを示しているので、本実験では、絞り値で局部延性を評価した。

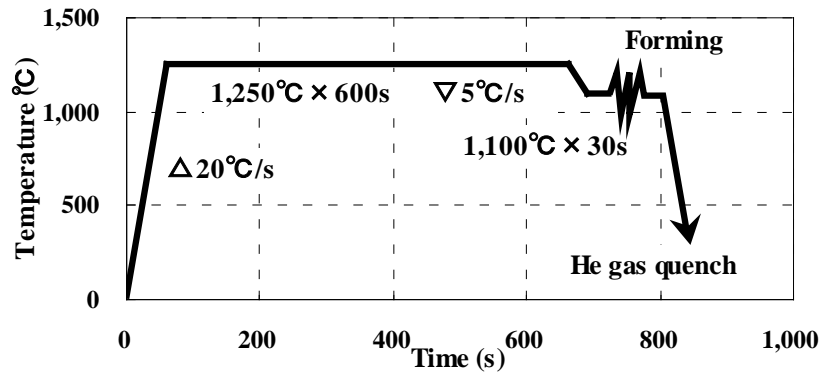


Fig. 1. Experimental conditions of thermo-mechanical treatment for compression testing.

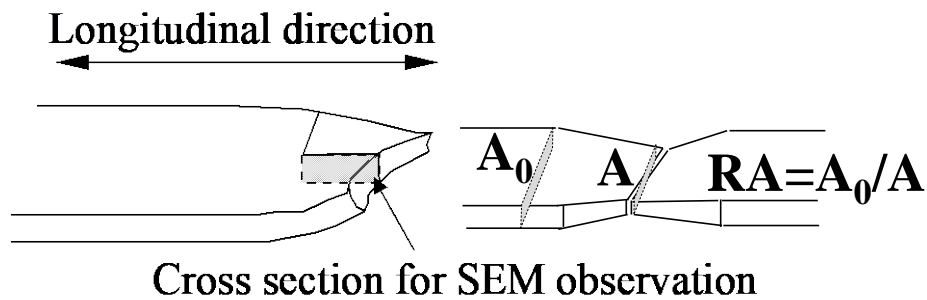


Fig. 2. The reduction of area (RA) is defined as the ratio of the initial production of the width and the thickness of the tensile test species dimensions in the necking part divided by the production of the dimensions after tensile test. Area of the tensile test species observed by SEM analysis.

3. 実験結果

3.1. 熱間圧縮試験における非金属介在物の形態変化

Fig. 3, 4 に、試料 CO22 について、Fig. 5, 6 に、試料 CO66 について熱間圧縮試験前後の代表的な非金属介在物を SEM 観察した写真を示す。Fig. 3(a), (d)に熱間圧縮試験前の非金属介在物の形態を、Fig. 3(b), (c)に、Fig. 3(a)SEM 写真中の矢印 (1), (2)の点での EDS 分析結果を示した。以降についても、同じ要領で示した。

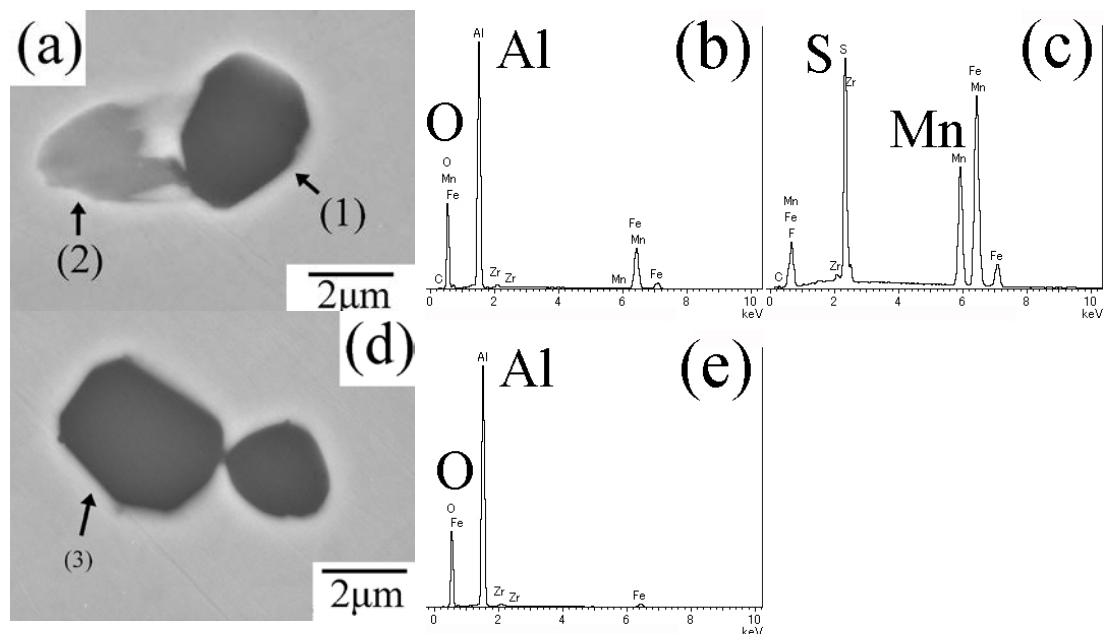


Fig. 3. SEM image of a typical non-metallic inclusion in the CO22 steel sample before hot deformation; (a) and (d) show the morphologies of non-metallic inclusions, and (b), (c), and (e) show the EDXS analyses of the arrows (1), (2), and (3).

Fig. 3 に示した試料 CO22 は低 S 濃度鋼で、[S]濃度が 22ppm、2-3 μm の Al_2O_3 が多く観察され、周囲に MnS が付着している。これらの小さな MnS が付着した Al_2O_3 は、Fig. 4 に圧縮試験後の非金属介在物を示したように圧縮応力を受けても変形しない。Fig. 5 に示したように試料中の S 濃度が高くなると、 Al_2O_3 の周囲に付着する MnS がより大きくなる。試料 CO66 は、[S]濃度が 66ppm と高く、5-10 μm の大きな複合介在物が観察される。Fig. 6 に示したように、この大きな複合介在物は熱間圧縮試験後、薄く引き伸ばされ 5-20 μm 程度の伸長した非金属介在物として観察される。特に非金属介在物中で MnS の部分は他の部分よりも引き伸ばされる。このように、単に鋼材としては、熱間圧延等で強加工されただけにも関わらず、非金属介在物はその形状を変える。鋼材の変形によって、非金属介在物 MnS は、圧延方向に引き伸ばされて、細く紐状になったり、薄い皿状に容易に変形したりする。

Fig. 7 に CO 鋼における、[S]濃度に対する、熱間圧縮試験後の非金属介在物のアスペクト比を示す。[S]濃度が大きくなると、アスペクト比は大きくなる。S 濃度が 60ppm よりも小さいとアスペクト比は 10 よりも小さくそれほど大きくは

ないが、60ppm を超えるとアスペクト比が急激に大きくなるのが分かる。Fig. 4 に示したように、[S]濃度が 22ppm と低いと、MnS が付着した小さな Al_2O_3 となり、圧縮応力を受けても変形しない。しかし、Fig. 6 に示した試料 CO66 や試料 CO90 のように[S]濃度が 66ppm、90ppm と高い場合、アスペクト比が 20 を超えるような劇的に伸長した介在物が観察されるようになる。

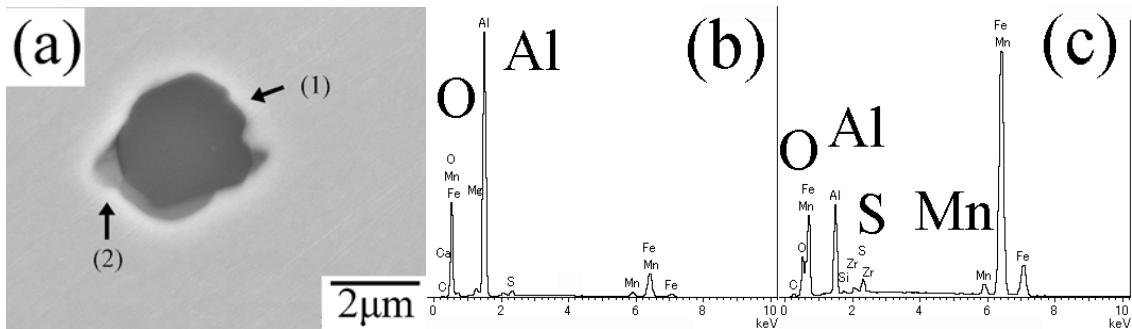


Fig. 4. SEM image of a typical non-metallic inclusion in the CO22 steel sample after hot deformation; (a) shows the morphology of non-metallic inclusions, and (b) and (c) show the EDXS analyses of the arrows (1) and (2).

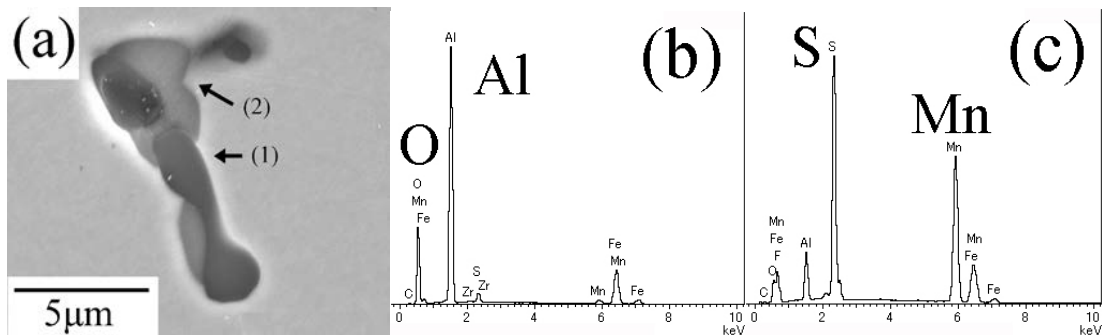


Fig. 5. SEM image of a typical non-metallic inclusion in the CO66 steel sample before hot deformation; (a) shows the morphology of non-metallic inclusions, and (b) and (c) show the EDXS analyses of the arrows (1) and (2).

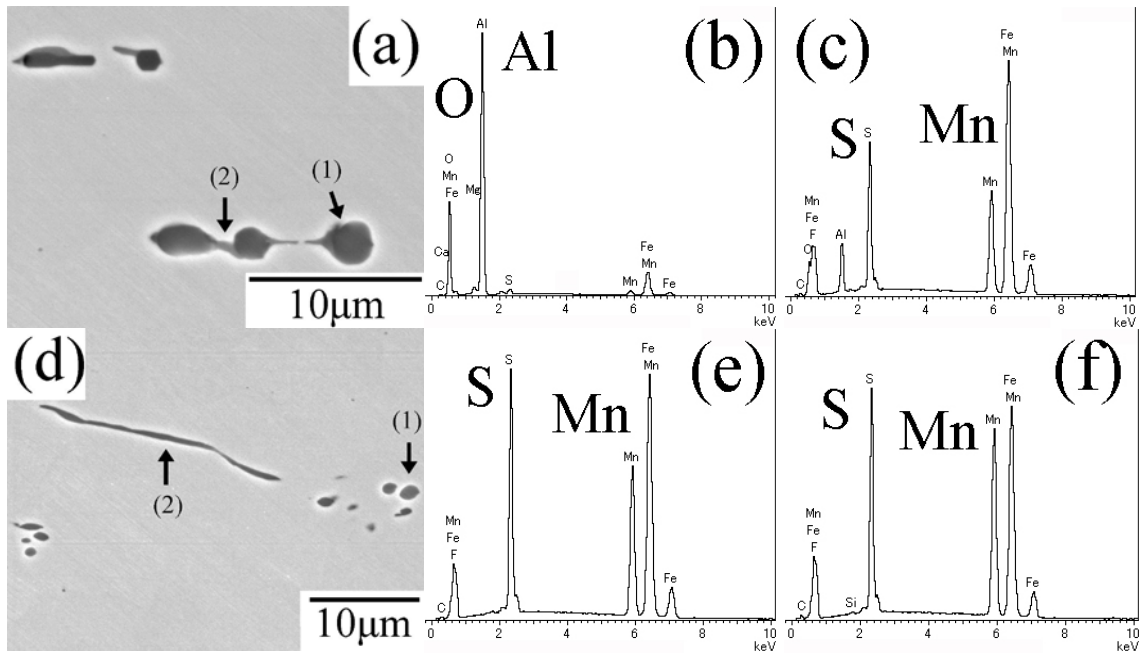


Fig. 6. SEM image of a typical non-metallic inclusion in the CO66 steel sample after hot deformation; (a) and (d) show the morphologies of non-metallic inclusions, and (b), (c), (e), and (f) show the EDXS analyses of the arrows (1) and (2).

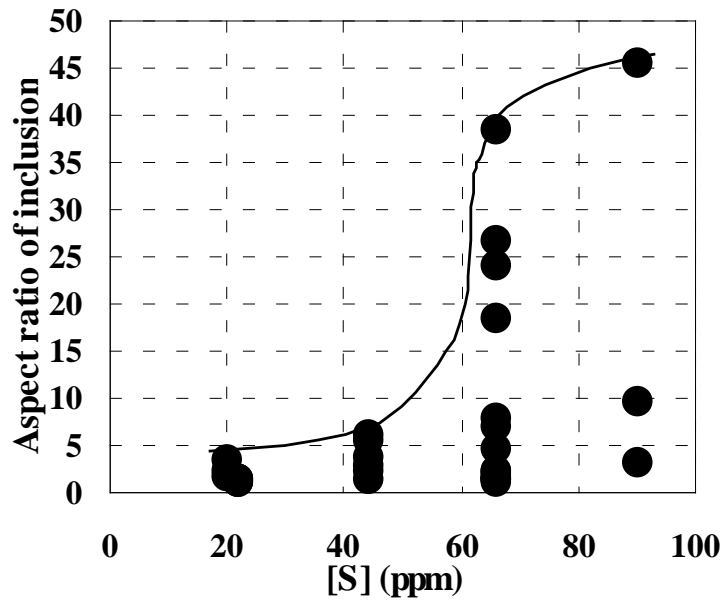


Fig. 7. Relation of the aspect ratio of the inclusions after hot deformation at 1100°C with sulfur content.

3.2. 非金属介在物と局部延性の関係

フェライト単相組織 TS 鋼で引張試験を行った結果、いずれの試験においても TS=550MPa 程度の最大引張強さが得られ、局部伸びが 10~15% の範囲で、穴伸び率が 83~93% 程度であった¹¹⁾。組織影響の無い条件下において、非金属介在物が局部延性に与える影響として、[S]濃度、加熱炉温度(SRT)と引張試験後の絞り値(RA)との関係を Fig. 8 に示す。Fig. 8 の縦軸には、絞り値(RA=ln(初期試験片断面積 A_0 /破断部試験片断面積 A))、すなわち破断部真ひずみを示している。再加熱温度が高く S 濃度が小さい試料において ln(A_0/A)の値、つまり局部延性が高いことがわかる。絞り値(RA)が高いほど、良好な局部延性であることを示す。[S]濃度が高いほど、加熱炉温度が低いほど、局部延性が悪いことがわかる。すなわち、低 S 濃度で、高い加熱炉温度とすることで、局部延性をより改善することができる。いずれも鋼中の非金属介在物 MnS が関与している。[S]濃度が高いほど MnS が増加して、局部延性へ影響する。加熱炉温度が低くなるほど、加熱時の MnS が固溶する飽和溶解度が小さくなり局部延性に影響している。熱力学計算ソフト Thermo-Calc を用いて、TS30 鋼と TS90 鋼の実績成分で 800°C から 1300°C で析出 MnS(非固溶 MnS)量を計算した。その結果、TS90 鋼([S]=94ppm)で SRT=1000、1150°C において固溶限を超えており、析出した MnS が存在して、局部延性を低下させていることが分かった。

[S]=30ppm の TS30 鋼で、加熱炉温度 1250°C の時の引張試験後の試験片のネッキング破断部近傍で観察される SEM 像を Fig. 9 に示す。図中には、SEM 観察されたボイドを矢印で示した。Fig. 10, 11 に試料 TS90 鋼の再加熱温度 1250°C、1000°C 材での引張試験後の試験片のネッキング破断部近傍で観察される SEM 像をに示した。Fig. 10 では、いくつかの小さなボイドが観察される程度であるが、Fig. 11 に示した最も悪い絞り値を示す試料の破断部近傍では、最も数多くのボイドが観察される。絞り値の悪さと良く対応している。観察されるボイドの数は、高 S 濃度、低加熱炉温度に影響を大きく受けている。

TS30 鋼で、加熱炉温度 1250°C における引張試験片の破断部近傍で観察される非金属介在物を Fig. 12 に、TS90 鋼、加熱炉温度 1250°C の非金属介在物を Fig. 13 に示す。SEM 写真中の数字の位置での EDS 分析結果も同図中に示した。Fig. 12 に示したように、TS30 鋼では 2 μ m 程度の Al_2O_3 が観察される。また、Fig. 13

に示したように、試料 TS90 鋼における、引張試験後試験片ネッキング破断部近傍で観察される非金属介在物は、10-25 μm の大きさの Al_2O_3 に付着して延伸させられた MnS であった。それぞれ試料 CO 鋼で SEM 観察された結果、Fig. 4, Fig. 6 と類似した結果である。元の鑄塊で、球形あるいは複合した塊状の非金属介在物であったと考えられるものが、熱間圧延で圧延方向に引き伸ばされて引きちぎられたような形態の介在物として観察され、これらが引張試験時に破壊してボイドを形成していると考えられた。

Fig. 14 に非金属介在物の形態、個数密度と絞り値の関係を示した。TS30 と TS90 加熱炉温度の違いでの介在物形態の差を考えた。TS30 は TS90 よりも非金属介在物の個数密度は大きい。ただし、TS30 では 5 μm 以下の小さな Al_2O_3 が多数観察されるのみであり、大きく伸長した MnS は観察されない。一方、TS90 では、 Al_2O_3 に付着して 5 μm 以上に大きく伸長した MnS が観察される。絞り値へは、小さな Al_2O_3 よりも延伸した大きな MnS がより強く影響することを示している。そして、こうした大きく延伸した MnS がボイドの形成に大きく関与し、絞り値を小さくする挙動に強く関わっていると考えられる。Fig. 15 に示したように、個数密度が 0.8 個/ mm^2 程度で急激にボイドが形成し、絞り値を小さくしている。この個数密度を超えるあたりから、延伸した MnS がボイドの核生成サイトになり、亀裂の伝搬経路になりやすいと考えられる。

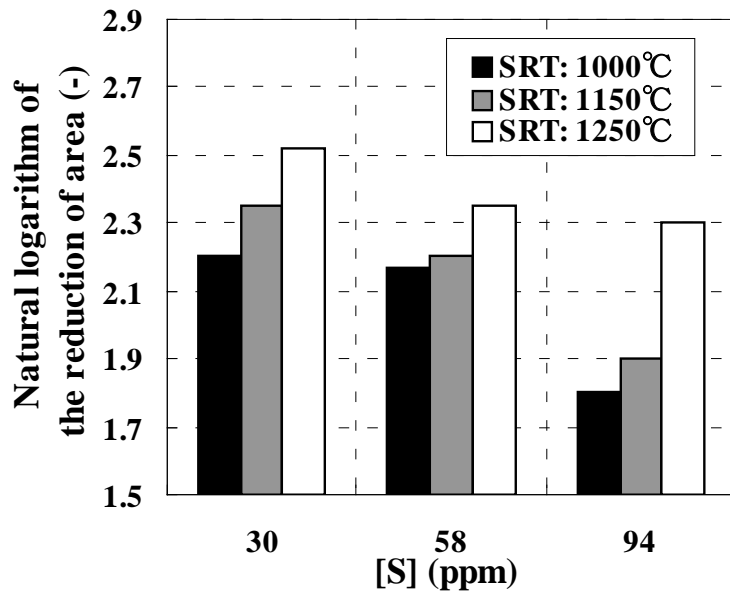


Fig. 8. Changes in the reduction of area due to the content of sulfur in the steel and the slab reheating temperature (SRT).



Fig. 9. SEM image a cross-sectional specimen of the TS30 steel sample reheated at 1,250°C, showing around the fracture in the necking part after being tensile tested; as an example, some voids are pointed out using arrows.

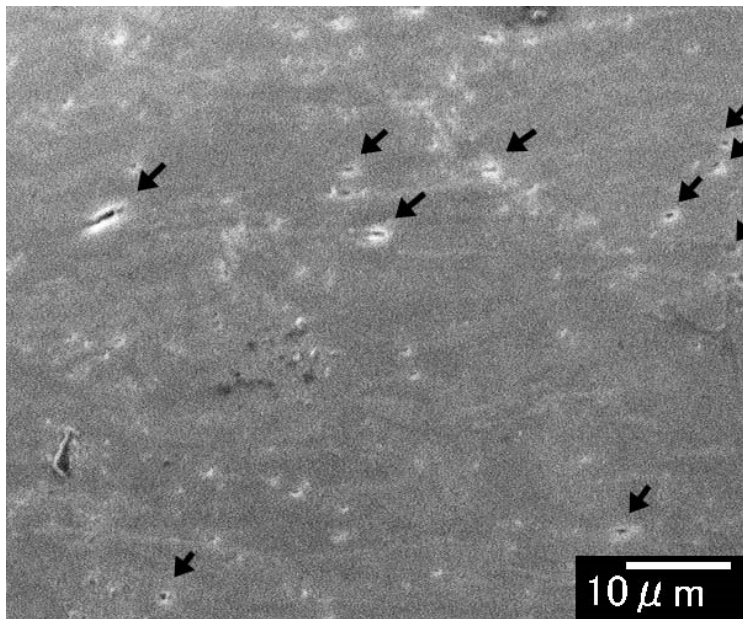


Fig. 10. SEM image of a cross-sectional specimen of the TS90 steel sample reheated at 1,250°C, showing around the fracture in the necking part after being tensile tested; as an example, some voids are pointed out using arrows.

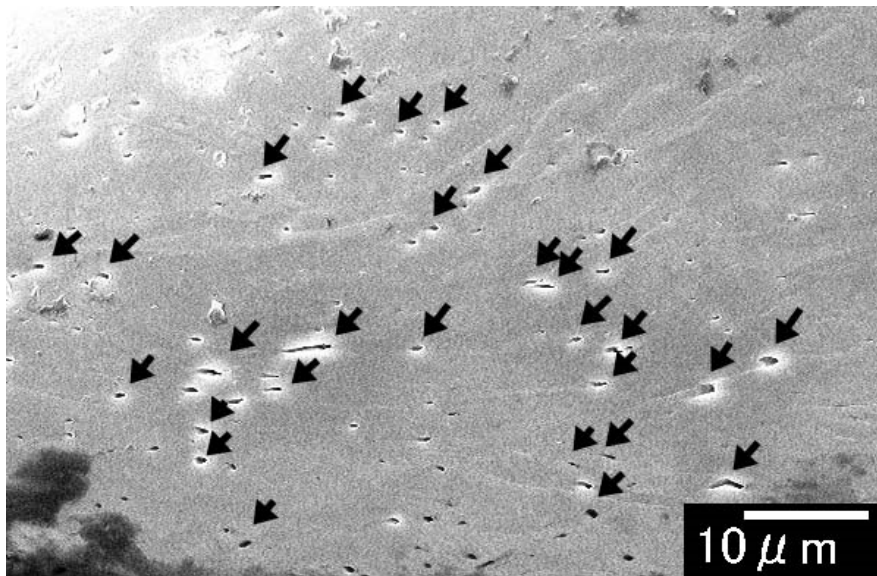


Fig. 11. SEM image of the cross-sectional specimen of the TS90 steel sample reheated at 1,000°C, showing around the fracture in the necking part after being tensile tested; as an example, some voids are pointed out using arrows.

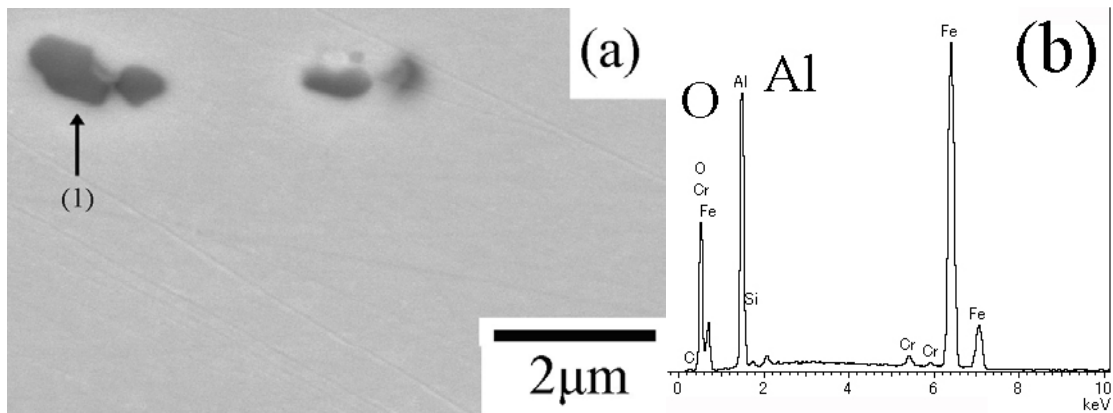


Fig. 12. SEM image of a typical non-metallic inclusion of the TS30 steel sample reheated at 1,250°C, showing around the fracture in the necking part after being tensile tested; (a) shows the morphology of non-metallic inclusions, and (b) shows the EDXS analyses of the arrow (1).

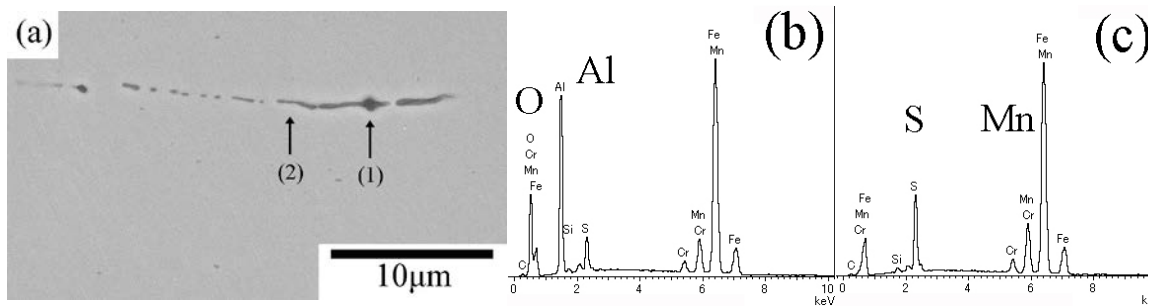


Fig. 13. SEM image of a typical non-metallic inclusion of the TS90 steel sample reheated at 1,250°C, showing around the fracture in the necking part after being tensile tested; (a) shows the morphology of non-metallic inclusions, and (b) and (c) show the EDXS analyses of the arrows (1) and (2).

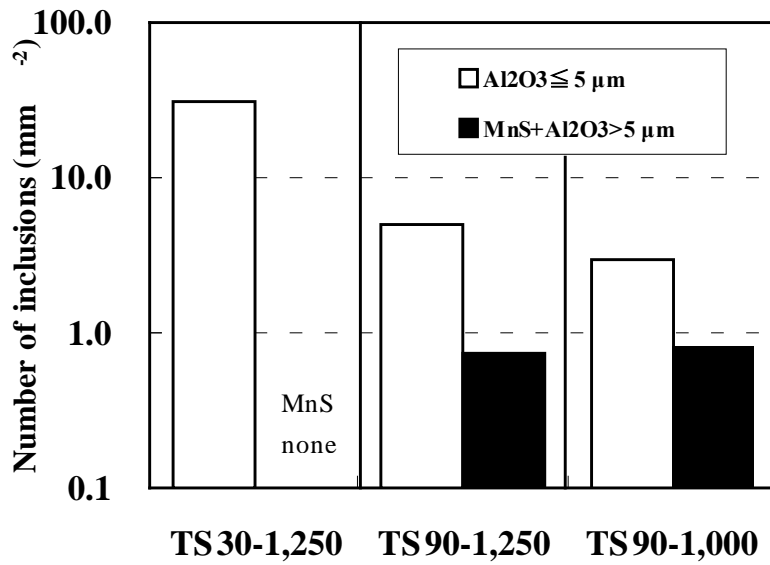


Fig. 14. Number of non-metallic inclusions for the TS30 and TS90 steel samples.

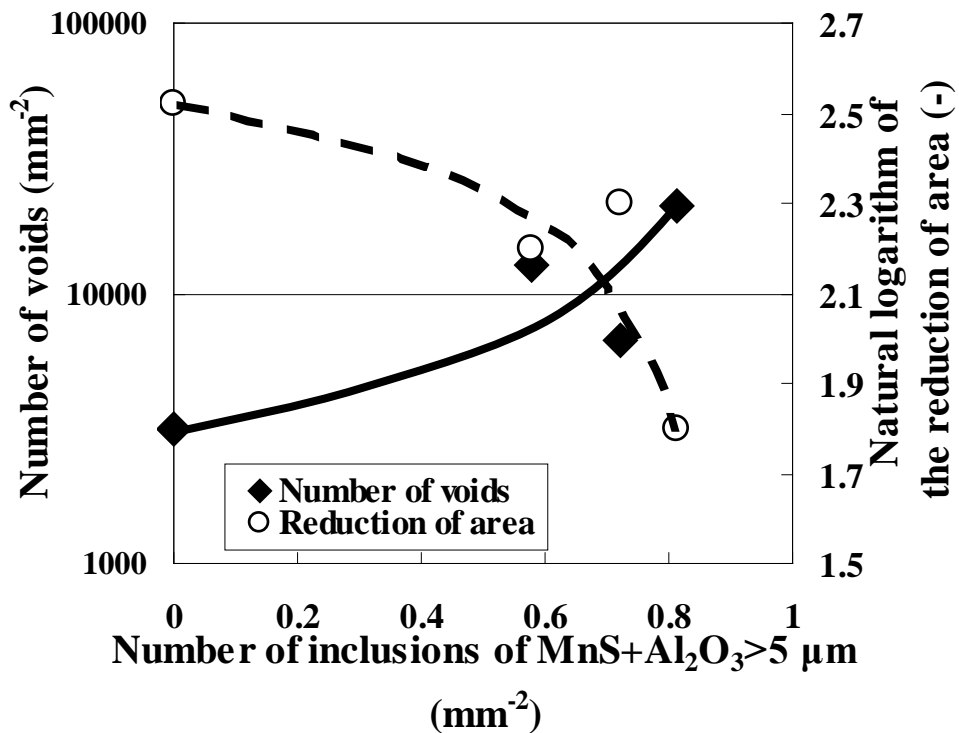


Fig. 15. Changes in both the number of voids and the reduction of area due to the number of inclusions of MnS inclusions with Al₂O₃ larger than 5 μm observed in the specimen around the fracture in the necking part.

4. 考察

4.1. 熱間変形における鋼中の非金属介在物の挙動

伸長した非金属介在物が絞り値を低下させたと考えられる結果は、これまでの研究者らの過去の報告⁶⁻¹²⁾ともよく一致している。**MnS**は圧延方向に伸長しているため、圧延方向、圧延直角方向、板厚方向の延性等に異方性を生じさせる。

一方では、 $5\mu\text{m}$ 以下の破壊変形しない Al_2O_3 は、個数が多くても局部延性には影響しないことがわかった。

4.2. 非金属介在物を起点とした鋼中のボイド形成および鋼中非金属介在物と局部延性の関係

延性破壊現象、挙動は通常、ボイドの発生、成長、合体の過程で示される。非金属介在物、特に延伸した粗大な**MnS**がこうした過程に影響するのは、まずボイドの発生過程においてであると考えられ、非金属介在物そのものが破壊する、もしくは、非金属介在物/母相組織との界面で剥離が生じてボイドが発生するものであると考察される⁶⁻¹³⁾。**Fig. 16**に延性破壊モデルのイメージを示す。鋼中非金属介在物が、ボイド発生の起点となる。本研究における $4\mu\text{m}$ 以下の小さな Al_2O_3 は(a)に示すように、鋼中において固い第二相として働き、とても小さな球形に近いボイドを発生させるが、 Al_2O_3 自身は破壊せず、球形であるので応力も集中せず、亀裂として伝播しにくい。一方(b)に示すように伸長した大きな**MnS**が存在する場合、伸長した**MnS**が母相と鋭角に絡んでいる点に応力が集中し破壊起点となりボイドが容易に発生する。また、伸長した**MnS**は軟らかく脆いため破壊しやすく、伸長した**MnS**が引きちぎられて、その界面に沿って亀裂が伝播することに繋がる。こうして多数発生したボイドが連結し、合体して亀裂となり、容易に延性破壊へと進展する。

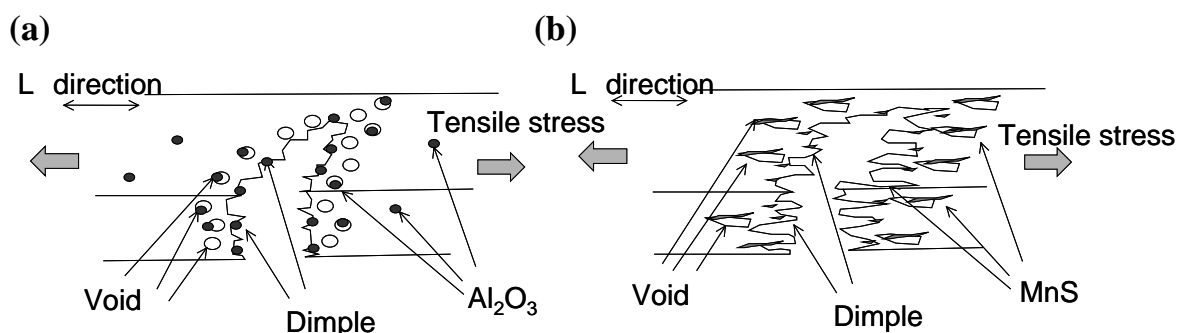


Fig. 16. Images of the ductility model: (a) voids with a second phase; (b) voids with elongated MnS.

5. 第5章のまとめ

非金属介在物 MnS を用いて、鋼中トランプエレメント Cu を不均質核生成させることを有効利用するのに MnS の好ましい形態を求めるため、鋼中 S 濃度を 0.002-0.01% 変化させた低炭素鋼、高強度 IF 鋼を用いて実験し、材質制御の為に望ましい Mn, S の濃度、非金属介在物 MnS の析出状態、形状や、Al₂O₃ 等非金属介在物の分布が局部延性に与える影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 鋼中[S]濃度が 60ppm を超えると、アスペクト比が 10 を超える伸長した MnS が観察される。その伸長した長さは 20 μm 程度と大きなものとなる。

(2) 局部延性に与える影響として、伸長した MnS がない場合、ボイドの生成量も少なく影響度が小さいものであるのに対し、伸長した MnS が多数ある場合、ボイドの生成量が大きく、局部延性に与える影響度が大きい。

(3) 局部延性に与える影響として、4 μm 以下の小さな Al₂O₃ の悪影響度合いよりも、5 μm を超えるような大きさの伸長した MnS の悪影響度が大きいと考えられる。

(4) 従って、**MnS** を不均質核生成核として利用する場合、**MnS** の大きさが $5\ \mu\text{m}$ を超えない微細な析出物とする必要がある。

第5章の参考文献

- 1) H. Kishida and O. Akisue: *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 759.
- 2) K. Nakashima, Y. Futamura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, 42(2002), 1541.
- 3) S. Takaki, M. Fujioka, A. Aihara, Y. Nagataki, T. Nomura and H. Yaguchi: *Mater. Trans.*, 45 (2004), 2239.
- 4) 高橋 学: *まてりあ*, 10(2004), 819.
- 5) D. Maeda, Y. Suwa, T. Matsuno, N. Yoshinaga and K. Seto: *CAMP-ISIJ*, 22(2009), 1327, CD-ROM.
- 6) T. Gladman, B. Holmes and I. D. McIvor: *Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel*, Proc. of Conf. British Steel Corp. and the Iron and Steel Inst., Iron and Steel Inst., London, (1971), 68.
- 7) T. J. Baker and J. A. Charles: *Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel*, Proc. of Conf. British Steel Corp. and the Iron and Steel Inst., Iron and Steel Inst., London, (1971), 79.
- 8) I. Kozasu, T. Shimizu and H. Kubota: *Tetsu-to-Hagane*, 57(1971), 2029.
- 9) I. Kozasu: *Tetsu-to-Hagane*, 61(1975), 2998.
- 10) G. Le Roy, J. D. Embury, G. Edward and M. F. Ashby: *Acta Mater.*, 29(1981), 1509.
- 11) Y. Suwa, D. Maeda, T. Matsuno, S. Hirose, N. Yoshinaga and K. Seto: *CAMP-ISIJ*, 22(2009), 1329, CD-ROM.
- 12) I. Uchiyama and M. Sumita: *Tetsu-to-Hagane*, 51(1965), 1624.
- 13) R. Kiessling: *Non-Metallic Inclusions in Steel* Second edition, The Metals Society, London, (1978), 23.

第 6 章 MnS を用いた不均質核生成と表層 Ni 添加による鋼中トランプエレメント Cu の無害化

1. 緒言

第 1 章の序論に述べた通り、鉄スクラップ中のトランプエレメントのひとつである Cu は、一旦、溶鋼中に混入すると精錬で除去することが非常に困難であり、鋼中 Cu 濃度が増加すると、熱間脆性で鋼材の表面品質を劣化させたり、材料特性を悪化させたりする。溶鋼への混入量を小さくするため、リサイクル量が制限される。現行の製鉄プロセスにおいては、熱間脆性抑制プロセスは未だに存在せず、主として Ni を添加して Cu(Cu +Sn)の鉄への固溶限を広げて、割れを抑制する技術が使用されている。

Cu 無害化のための熱間脆性抑制プロセスメタラジー新技術として、武田¹⁾が考案した、プラズマや電磁気技術を用いた鋳片表面の改質プロセスを用いて、著者ら²⁻⁷⁾が、鋳片表層部を溶融して Ni をワイヤ添加する研究を行った。こうした新プロセスと組み合わせるべく、新たな Cu 無害化、熱間脆性抑制メタラジーの視点として、第 2 章から第 4 章において、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、Fe-C-Cu-Sn 系合金を用いて、合金系を変化させた一連の研究を行い、硫化 Mn 焼成物と Cu との濡れ角を決定し、鋼中非金属介在物 MnS, Cu の高温析出挙動解明について検討した。これにより、非金属介在物 MnS を用いた鋼中トランプエレメント Cu の不均質核生成は有効であり、高温側から液相ではなく固相介在物として析出させることが可能であることが分かった。

また、第 5 章において、鋼中[S]が 0.002-0.01%の低濃度域で、自動車車体等の鋼板へ Cu を効果的に利用していくために、MnS の析出状態や、Al₂O₃等の非金属介在物の分布が局部延性に与える影響について検討した。鋼中[S]濃度が 60ppm を超えると、アスペクト比が 10 を超える伸長した MnS が観察される。その伸長した長さは 20 μ m 程度と大きなものとなり、ボイドの生成量が大きく、局部延性に与える影響度が大きいことが分かった。局部延性の向上を鑑みると、鋼中非金属介在物の形態としては、伸長した MnS がなく 4 μ m 以下の小さな

Al_2O_3 であることが必要であることが分かった。 MnS を不均質核生成核として利用する場合、 MnS の大きさが $5\mu\text{m}$ を超えない微細な析出物とする必要があることが分かった。

本章では、得られた非金属介在物 MnS の好ましい形態を用いて、鋼中トランプエレメント Cu の無害化プロセスを検討する。鋼中非金属介在物 MnS による不均質核生成を用いての Cu 高温析出制御による熱間脆性抑制メタラジーについて検討する。そこで、トランプエレメント Cu による熱間脆性が鑄片表面の現象であると考え、鑄片表層部に Ni を添加して表層のみを改質する表面改質新プロセスと組み合わせて、熱間脆性を改善する実験を行う。実験を行った実鑄片を熱間圧延して、 Cu による熱間脆性の抑制可否について明確化する。鑄片表層のみへの Ni 添加で脆化抑制が出来るのであれば、 Ni 使用量を削減することに繋がる可能性がある。

2. 実験方法

大気圧下高周波溶解炉を用いて 250kg の HS シリーズ鋼(HS 鋼と略す)と、750kg の PS シリーズ鋼(PS 鋼と略す)をそれぞれ溶解し、鑄型内で凝固させた。いずれも 0.5mass% Cu , 1.0mass% Cu 含有 IF 鋼を模擬した極低炭素鋼である。得られた供試鋼の化学成分値を Table 1 に示す。

得られたインゴットから二つの規模の実験に用いる大きさの異なる鑄塊を切り出して、HS 鋼は $0.2\text{mL} \times (0.08-0.125\text{m})\text{W} \times 0.025\text{mT}$ の試験片とし、PS 鋼は $0.71\text{mL} \times 0.25\text{mW} \times 0.1\text{mT}$ の試験片とした。

Fig. 1 に、 Ni ワイヤ供給装置を具備したホットシミュレーター (HS)実験装置概略図と、実験手順概要を示した。HS 実験装置は、 Ar 雰囲気を保つチャンバーの中に、試料の予熱を行うための電磁誘導加熱、 $\text{W-2mass\%La}_2\text{O}_3$ 陰極の直流アークプラズマトーチ 1 本、IF 鋼試験片を陽極とし、実験状況を二つのビデオカメラで観察できる実験装置である。試験片鑄片を予熱後、移動させてながら、交流磁場を用いて振動させた直流アークプラズマで試験片鑄片表面を熔融した。直流プラズマアークを挟み込むように誘導コイルを設置し、プラズマアークに垂直な交流磁場を印加して、交流磁場の周波数でプラズマアークを振動させることができるため、時間平均的には扇状のプラズマアークと観察される。ト

チノズル先端で発生するアーク柱は、アーク自身のピンチ力で集光され、高エネルギー密度であり、これを交流磁場によって扇状に広げて、広範囲かつ、効率的に高エネルギー密度が得られる。

Fig. 2 に、Ni ワイヤ供給装置を具備した並列プラズマシミュレーター (PS) 実験装置概略図を示した。PS 実験装置は、HS 実験装置をスケールアップした実験装置で、機能としては同様の機能を具備し、Ar 雰囲気を保つチャンバーの中で試料の予熱を行うための電磁誘導加熱、W-2mass%La₂O₃ 陰極の直流アークプラズマトーチ最大 5 本、IF 鋼試験片を陽極とし、実験状況を二つのビデオカメラで観察できる実験装置である。まず、HS 実験装置で実験を行い、次にスケールアップとして PS 実験装置で実験を行った。

HS, PS 実験における実験条件を Table 2 に示した。誘導加熱電流や、直流プラズマアーク電流とその誘導磁場電流値等については、これまでの実験^{2,3)}で既に得られている条件を用いた。実験手順は、チャンバー内で最初に Ar 雰囲気下で予熱することから開始した。連铸機末端からスラブが搬出されてくる状況を模擬して 1300K 以上まで誘導コイルで予熱した。次に、予熱が完了した後、試験鑄片を一定の処理速度で、プラズマアークが扇状に広がり振動している方向と垂直方向に移動させて鑄片の表面を熔融させた。熔融し始めて熔融プールが出来たのちに、熔融プールの中に Ni ワイヤの供給を開始した。Ni 濃度は、熔融処理部鑄片の濃度が、0.5%Cu 試験片では 0.5%Ni、1%Cu 試験片では 1%Ni となるように、18%Ni 含有ワイヤと、Ni-3%Al 含有ワイヤを使用して供給した。

実験処理後の試験鑄片、熱延板の評価を次の様に行った。同じ処理条件の試験鑄片を、分析する試験鑄片と圧延評価する試験鑄片とに分類し、分析試験片は横断面を切断して 5%硝酸-エチルアルコール溶液で 4-6 時間腐食し、熔融部と非熔融部の組織を区別した。圧延評価用試験鑄片は、1373K で 1 時間加熱して 4mm 厚みまで熱間圧延した。梶谷ら⁸⁾が Cu による熱間脆性が発現する温度として求めた 1323K 以上という温度に従った。

熔融処理後試験鑄片と熱間圧延後試験片から、観察試料を切り出して鏡面研磨を施したのち、Cu, Ni 濃度、析出物を同定するために、SEM, EPMA 観察に供した。また、さらに微細な Cu, CuS, MnS 系析出物を詳細に調査するため、非水和性溶媒を用いて電解エッチングを用いる SPEED 法⁹⁾による抽出レプリカを作

成し、それらレプリカを用いた 200kV 電界放出型透過電子顕微鏡(FE-TEM)観察、EDS 分析を行い、析出物の形態、組成分析を行った。

Table 1 The chemical composition of the steel samples (mass %).

Sample No.	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cu]	T. [Al]
HS153-2	0.0016	<0.02	0.18	0.012	0.003	0.52	0.093
HS156-1, 2	0.0022	<0.02	0.14	0.012	0.004	1.0	0.098
PS64-2	0.0015	0.015	0.14	0.011	0.003	0.495	0.113
PS64-1	0.0015	0.020	0.14	0.012	0.004	1.00	0.112

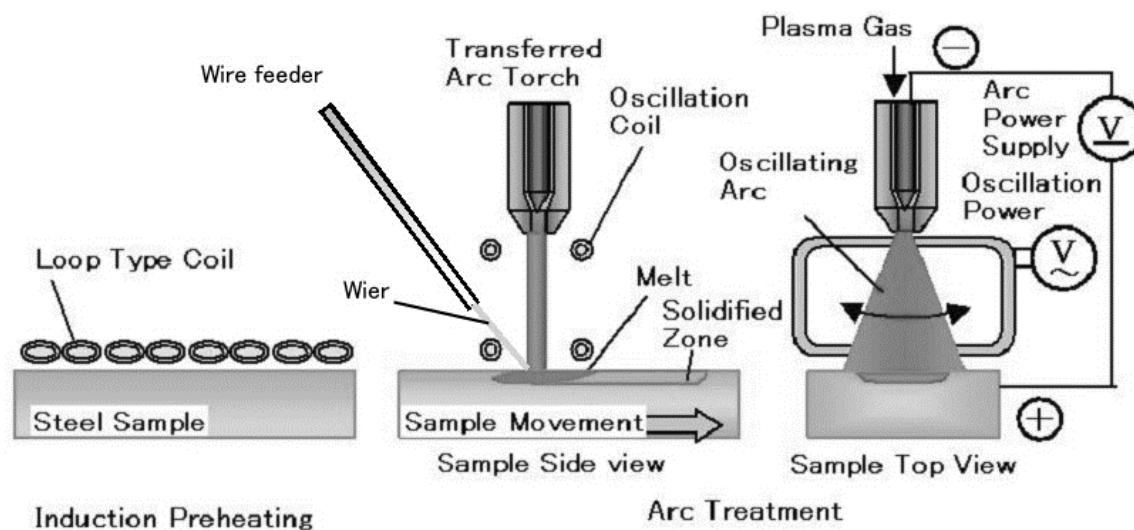


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus called Hot Simulator (HS) equipped with Ni wire feeders and the sequential procedure.

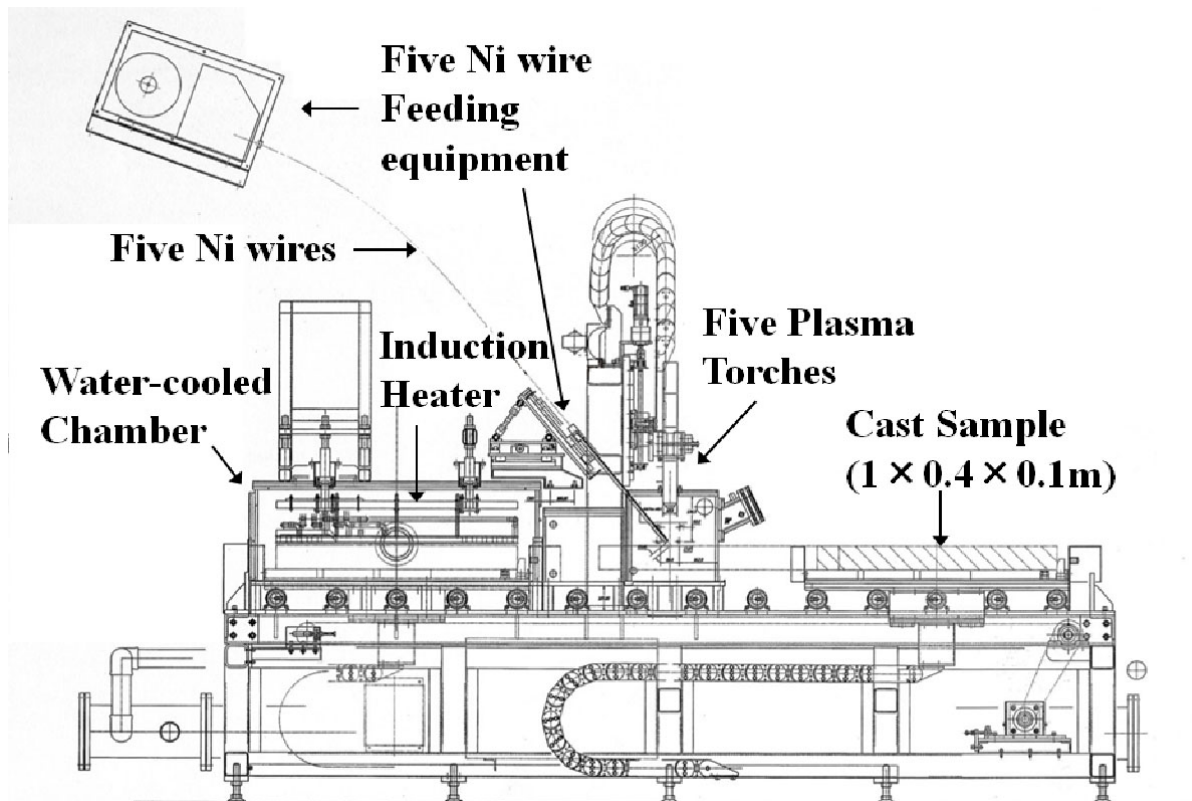


Fig. 2. Schematic illustration of experimental apparatus called Parallel-set Plasma Simulator (PS) equipped with Ni wire feeders.

Table 2 Experimental conditions of Hot Simulator (HS) and Parallel-set Plasma Simulator (PS).

	Hot Simulator(HS153, 156)	Parallel-set Plasma Simulator(PS64)
The number of Plasma Torch	1	3
Cathode material		W -2%La ₂ O ₃
Cathode diameter		6.4 mm
Cathode tip angle		60 degree
Cathode nozzle diameter		8 mm
Atmosphere		1 atm Argon
Sample size	0.2 m x 0.08 - 0.125 m x 0.025 m	0.71 m x 0.25 m x 0.1 m
Plasma gas	Ar -3.5%H ₂ (60NI/min)	Ar -3.5%H ₂ (48NI/min)
Plasma current		100 - 450 A
Arc length		0.1 m
Oscillation coil current	420 A	50 - 420 A
Sample velocity		2.5 - 7.5 mm/s
Wire		Ni- 3%Al (1.2mm φ), 18%Ni- steel (1.2mm φ)
Wire feed rate		12 - 15 mm/s
Hot rolling SRT		1373 K
Hot rolling FT		1173 - 1203 K

3. 実験結果及び考察

3.1. HS 実験における Ni 合金添加とトータルモデル解析

Fig. 3 に、Ar 雰囲気下で試料を電磁誘導加熱で予熱したのち、プラズマアークが扇状に広がり振動している方向と垂直方向に試験鋳片を移動させながら、HS 実験装置で表面溶融処理中の試験鋳片に Ni 添加している様子を示す。(a)は、サンプル処理進行方向の前方からの観察で、(b)は横からの観察である。(a)で手前に黒く影になっているのが直流プラズマアークを挟み込むように設置したコイルの一部で、アークに垂直な交流磁場を印加しプラズマアークを振動させ安定した扇状のプラズマアークが得られている。試験片処理進行方向の後方から、扇状プラズマアークにより生成した溶融プールに、2本の Ni ワイヤを供給した。

Fig.4 に、表面溶融処理 Ni 添加後の試験鋳片の表面の様子を示す。(a)が 0.5%Cu 含有鋼で、(b)が 1.0%Cu 含有鋼である。試験片の右から処理を開始して、右側がトップで左側がボトムである。処理長は約 150mm である。トップからボトムま

で安定した表面溶融が出来ており、処理後の表面はとても滑らかである。溶融時に介在物が浮上除去され、清浄性が向上している。

これまでに HS シリーズの実験を行って、プラズマによる溶融部近傍に線径 1.2mm φ の Ni ワイヤを供給位置、供給速度を変えて添加し、Ni 濃度バラつきが最小化するようにした。Ni 濃度分布は表層からの発光分光分析および断面の EPMA 分析によって評価し、適正な Ni ワイヤ供給条件を決定した¹⁰⁾。Ni ワイヤ供給速度が小さいときは、鉄の溶融プールに届く前に Ni ワイヤが輻射熱で溶融し間欠的に溶融プールに滴下する。供給速度を大きくすると、Ni ワイヤが受ける輻射熱量が相対的に小さくなるために、Ni 液滴が滴下する時間間隔が徐々に小さくなり、Ni が溶融プールに連続的に供給される。こうして、ワイヤ供給速度を大きくし液滴の滴下間隔を小さく連続的にすることで、Ni 濃度は均一化した。これ以上に更に供給速度を大きくしすぎると、Ni ワイヤが溶融しきれず、鋳片試験片に突き刺さりスティックして固着する。従って、Ni 濃度をバラツキなく添加するためには、スティックさせない供給速度内で最大限大きくし、連続的に滴下させる供給条件とする必要があることが分かった。

以上の結果から、7.5mm/s の試験鋳片の移動速度(処理速度)で、2 本のワイヤで供給速度 15mm/s が適正であると求められた。2 本のワイヤの添加位置は、溶融処理が進行する中央線から 20mm 離れた位置が最適であった。このように Ni 濃度のバラツキの安定化、均一化に必要な Ni ワイヤの添加位置は、溶融プールの流動現象によって合理的に明らかにできると考えた。PS 実験装置実験へのスケールアップのため Ni ワイヤ供給条件の最適化を鑑みると、数値計算が有効であると考えた。

直流アークプラズマの数値計算モデリングについてはいくつかの研究¹¹⁻¹⁵⁾がある。竹内ら²⁾は鋳片試験片の熱履歴に関する数値モデリングを行った後、トータルモデルを構築した。トータルモデルは (1)電磁誘導、(2)プラズマ、(3)溶融プール流動の各要素モデルで構成されている。トータルモデルは各要素モデルの結果を、トータルモデルの境界条件として取り込み、鋳片の加熱プロセスを再現する。すなわち、電磁場解析による結果として得られた誘導加熱の熱源分布を、トータルモデルに与えた。トータルモデルにおけるエネルギーの基礎方程式は次式(1)である。

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)(\rho C_p T) = \nabla(\mathbf{k} \nabla T) + Q \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{u} (m/s): 溶融鉄の流速, t (s): 時間, ρ (kg/m³): 鋼の密度, C_p (J/kgK): 定圧比熱, T (K): 温度, \mathbf{k} (W/mK): 熱伝導率, Q (W/m³): プラズマ入熱である。また、物性値として、今回は、各物性値の温度依存性はないと仮定して、次の値を用いた。 $\rho=7200$ (kg/m³), $C_p=750$ (J/kgK), $Q=41$ (W/m³), 鉄の凝固潜熱=251000(J/kg), 液相線温度=1796(K), 固相線温度=1793(K)である。単純のため鉄の溶融プール内の対流項(式(1)、左の2番目の項)は無視した。電磁場解析を用いて計算された誘導加熱によるジュール熱分布と、プラズマアークによる熱分布が、鋳片内の位置毎単位体積への体積熱入力として表面のセルに与えられる。アーク電流による試料内部の抵抗は無視した。また、モデルでは試験片は静止しているとし、熱源が移動すると仮定した。境界条件を試験片の全ての面で定めて、 x 軸方向は、試験片の最初に処理されるトップ側が x 軸で大きな値側とし、後で熱源が動いてくるボトム側が x 値としては小さい方向とした。トータルモデルのシミュレーションでは、鋼の融点以上の温度に達した領域を、溶融鉄領域とした。溶融鉄最表面に働く力として、せん断力、表面張力、浮力、そしてローレンツ力を考慮した。せん断力は、溶融鉄プールの表面でプラズマガスが作用して溶融鉄を引きずる粘性流動によって働く力である。表面張力は温度によって変化する作用力。浮力は、自然対流によって働く力。ローレンツ力は、溶融鉄プールに作用するプラズマアークによる $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ 作用力、アークプラズマガスに働く電磁力によるピンチ力、溶融鉄プールに作用するアークの圧力である。プラズマによる高電流密度は、顕著に $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ 作用力を大きくし、溶融鉄プールのアーク中央で増加する。しかしながら、直流アークプラズマに交流磁場を適用することで、加熱溶融領域を、通常大きくオシレーションさせて安定的に広げることができ、印加磁場によって、時間平均的に扇状として観察されるプラズマアークが得られる。これによって、電磁気学的にアークに作用するピンチ力や、溶融鉄プールに作用するアークの圧力を比較的小さくすることが可能となる。

Fig. 5 に、数値計算結果を示す。今回の計算において、溶融プール中の溶融鉄

メタルフローを解析し、プラズマアークと溶融鉄プールの間で働くせん断力は、溶融プールに衝突するプラズマガスによって誘起されるもので、一定のせん断力と見なすことができる。溶融鉄プールは、最初、交流磁場によってオシレーションするプラズマガスによって引っ張られて、プラズマガスがオシレーションしている方向、すなわち試験片の処理進行方向とは垂直方向の試験片短辺側に向かって移動する。次に、溶融鉄メタルフローは試験片の進行方向へと回り込み、大きくプラズマガスの周囲を回り大きな溶融プールを形成する。HS 実験中の内部を観察すると、試験片が溶かされて内部から浮き上がってきたいくつかの非金属介在物が溶融プール表面に浮いて先ほど説明したメタルフローを示すことを観ることができる。流動解析によって、溶融プール中の Ni 濃度を良く均一化するためには、図中に示したプールの短辺側で後ろに回りこむ大きな流速の位置にワイヤを滴下することが重要であると考えられる。そして、溶融鉄プールに添加された元素を、溶融鉄メタルフローの流動に上手く流して攪拌することが最も重要である。

3.2. HS 実験試験铸件と熱間圧延板における Ni 濃度、熱間脆性と非金属介在物の形態

Fig. 6 に、表面溶融処理を行った HS156-1 の試験片を、表面から深さ方向に EPMA ライン分析した結果を示す。HS156-1 と HS156-2 は、同じ Ni ワイヤ添加条件下での実験铸件である。Ni 濃度ライン分析結果から、溶融鉄プールの深さは 4mm であったことがわかる。表面溶融された部分の平均 Ni 濃度は 1% 以上であり、Ni 濃度は 1~2.9% 程度で大きく変化していた。Ni 濃度をより均一化させるためには、長い時間の間、溶融鉄プールをより強く攪拌しなければならない。それらの実現は、プラズマアーク Ar ガス流量の増大とプラズマアークパワー密度の増大の二つを行うことで改善できると考えられる。

次に Fig. 4 で示した実験後試験片を、4mm まで熱間圧延した結果を示す。Fig. 7 にそれぞれ熱間圧延して製造した熱延板をサンドブラスト処理した表面の写真を示した。Fig. 7(a) が HS153-2 で 0.5%Cu-0.5%Ni 鋼の熱延板であり、Fig. 7(b) が HS156-2 で 1.0%Cu-1%Ni 鋼の熱延板である。それぞれ板は、サンドブラスト処理後にカラーチェックを行った結果を示した。カラーチェック薬は、45%キシ

レン含有の浸透薬剤であり、表面欠陥を探知できるものである。全ての表面欠陥が赤く着色して顕れる。Fig. 7 中、いくつかの表面欠陥部分に矢印で示したように、表面欠陥部は、板の末端部分と両サイドのエッジ部分に観察された。これら表面欠陥が存在する板の末端部と、サイドのエッジ部は、Ni 非添加部すなわち非処理部である。従って、これら非処理部は Ni 添加されておらず、Cu による熱間脆性を示した。試験片(a)は Cu 濃度が小さく、表面の熱間脆性は小さく、(b)は Cu 濃度が大きいため、板のエッジ近傍でより強い熱間脆性を示した。しかしながら、どちらの熱延板においても、Ni 処理されて Ni を含有し領域では全く熱間脆性を示さなかった。

熱延板の中央部横断面の EPMA 分析した結果を Fig. 8 に示す。HS153-2 で 0.5%Cu-0.5%Ni 鋼の熱延板の SEM 写真で、中央部において方向(A)は表面から深さ方向を示し、方向(B)は熱延板の幅方向を示した。熱延板の表層 100 μ m 程度は、酸化スケールが残存していた。Ni-K α 線と Cu-K α 線のピークを表層から深さ方向に見ていくと、酸化スケールの表面は Ni のみが存在し、酸化スケール中は Cu, Ni 双方が存在している微小部分が観察された。Imai ら¹⁶⁾が熱間脆性を抑制する界面でのいくつかの Ni-Cu 析出物の存在を示しているように、Cu が加熱炉や熱間圧延時の高温酸化雰囲気中で析出し、酸化スケール中で Ni と化合していると考えることが出来る。更にその深さ方向で、鋼材表層と酸化スケールの界面の微小部分で Cu のピークのみが観察されたが、明らかに、熱延板表面における熱間脆性を妨ぐことが出来ている。

熱延板の表層の Ni 分析によって、Ni 含有層の厚みは 530 μ m であった。この厚みは、25mm 厚みの試験鋳片において、Ni 合金添加層厚みが 4mm であったことと一致した。熱延板の表層 100 μ m はスケールオフされたと考えられた。熱延板における Ni 含有層の Ni 濃度は平均 0.5%であった。これは表層から 400 μ m 深さ位置、幅方向(B)ライン上で、EPMA の Ni 濃度ライン分析結果の平均と合致した。

同様に Fig. 9 に HS156-2 における熱延板の中央部横断面の EPMA 分析した結果を示した。1.0%Cu-1%Ni 鋼の熱延板の SEM 写真で、中央部において方向(A)は表面から深さ方向を示し、方向(B)は熱延板の幅方向を示した。熱延板の表層に薄く 20 μ m の酸化スケールが残存していた。熱間脆性は確認されなかった。熱

延板の表層の Ni 分析によって、Ni 含有層の厚みは $820\ \mu\text{m}$ であった。この厚みは、 25mm 厚みの試験鋳片において、Ni 合金添加層厚みが 5.8mm であったことと一致した。熱延板の表層 $100\ \mu\text{m}$ はスケールオフされたと考えられた。熱延板における Ni 含有層の Ni 濃度は平均 1.3% であり、これはほぼ表層から $400\ \mu\text{m}$ 深さの位置、幅方向(B)ライン上での EPMA 分析、Ni 濃度ライン分析結果の平均と合致した。

熱延板の Ni 含有層における非金属介在物の形態と、組成について、HS153-2、HS156-2 の Cu, Ni 濃度の違いで比較しながら詳細に調べた。TEM 試料を、EPMA 試料の(A)ライン、(B)ラインの交点から抽出した。すなわち、熱延板横断面における幅中央部、深さ $400\ \mu\text{m}$ 位置における非金属介在物の TEM 観察である。Fig. 10 に、熱延板 HS153-2、 $0.5\%\text{Cu}-0.5\%\text{Ni}$ 鋼の TEM 観察写真と EDS 分析結果を示した。約 100nm 程度の大きさの複合析出物は組成比が少し異なった。これら複合析出物は、(Cu, Mn) S である。非常に興味深いことには、これは MnS 介在物と Cu 析出物との複合析出物であると考えられる。Ni 処理層において、Ni が Cu の γFe への溶解度を大きくするが、一旦、Cu 濃度が γFe への固溶限を超えると Cu は γFe 中析出する可能性がある。一方、MnS が存在する場合、始めに MnS が約 $1423\text{K}^{17)}$ のより高温から確実に析出を始め、その後、不均質核生成によって、Cu が MnS 介在物に析出する。こうして、複合析出物は (Cu, Mn) S ができると考えられる。Ni 処理された表層において、MnS は介在物として存在し、 γFe に溶けきれなくなった Cu は MnS に不均質核生成している。Cu は、高温で液体 Cu や CuS 析出物となる代わりに、(Cu, Mn) S に複合析出物している。

Fig. 11 に、熱延板 HS156-2、 $1.0\%\text{Cu}-1\%\text{Ni}$ 鋼の TEM 観察写真と EDS 分析結果を示した。約 100nm 程度の大きさの複合析出物は組成比が少し異なった。これら複合析出物は、(Cu, Mn) S と CuS である。Fig. 10 に比べて、Cu 濃度が高いことによって、CuS が増加していると考えられた。重要な結果として、いずれの鋼においても、Cu, Ni, MnS を表層に含有していることで、熱間脆性を発現することはなかった。

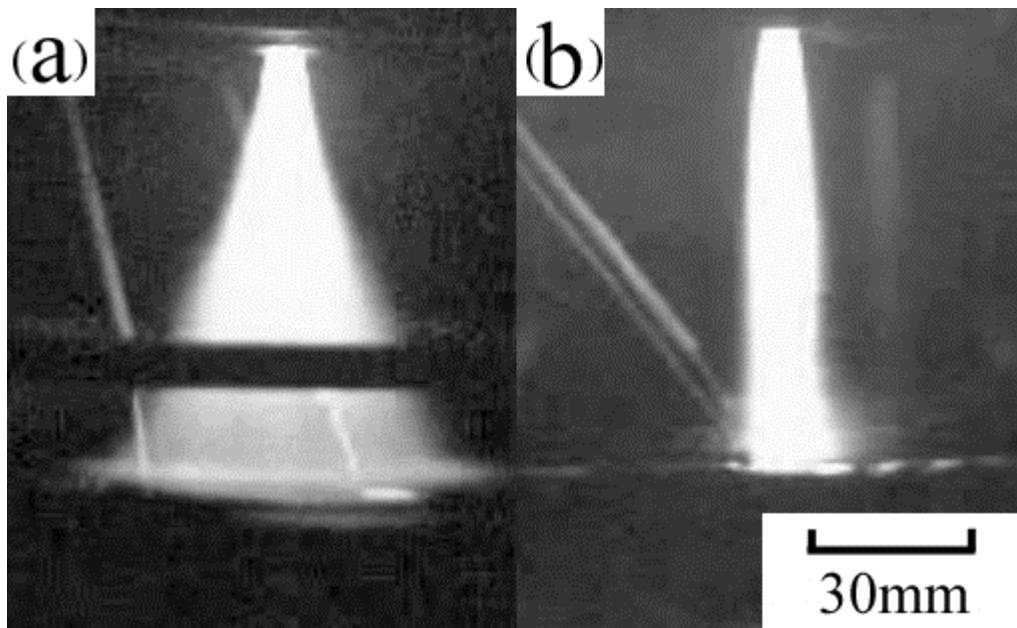


Fig. 3. Typical snapshots of the DC plasma arc and wire feed nozzles: (a) from the front; and (b) from the side.



Fig. 4. Photographs of the surface of Ni treated samples: (a)HS153-2 containing 0.5%Cu; and (b)HS156-2 containing 1.0%Cu.

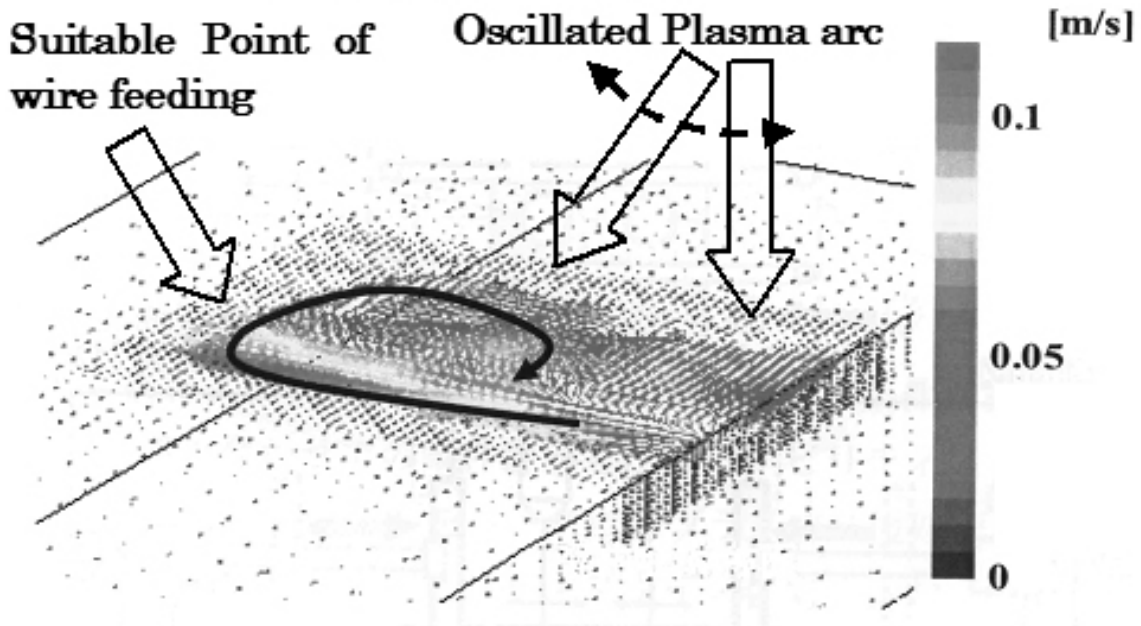


Fig. 5. Results of calculation of metal flow induced by a shear force at the plasma arc-molten pool interface.

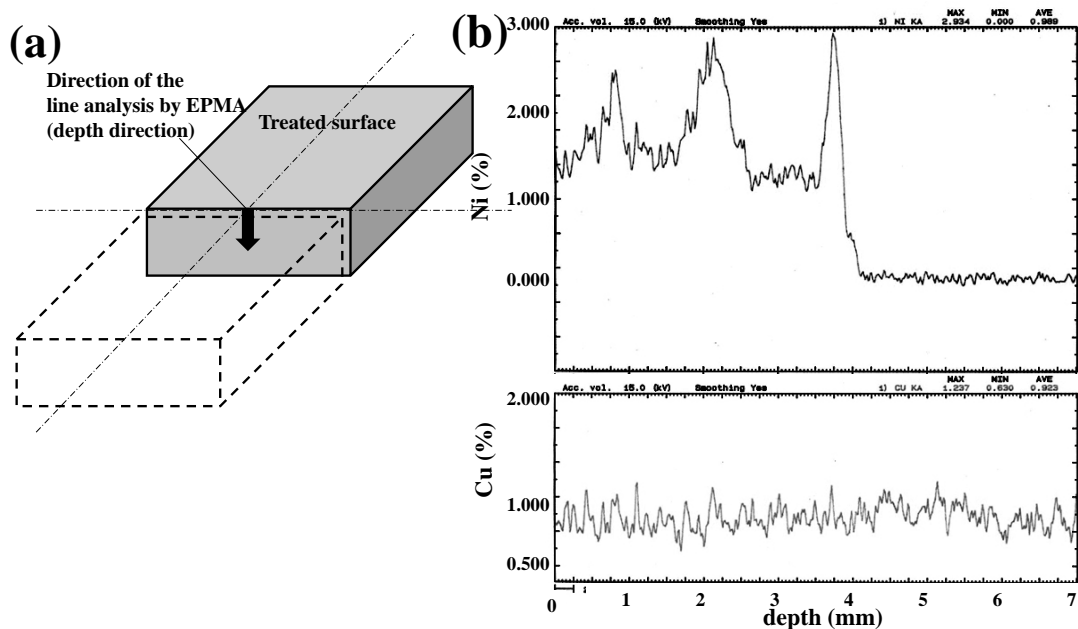


Fig. 6. The EPMA line analysis of the surface treated sample HS156-1 along the depth direction from the surface: (a) direction of the line analysis; (b) Ni, Cu content.

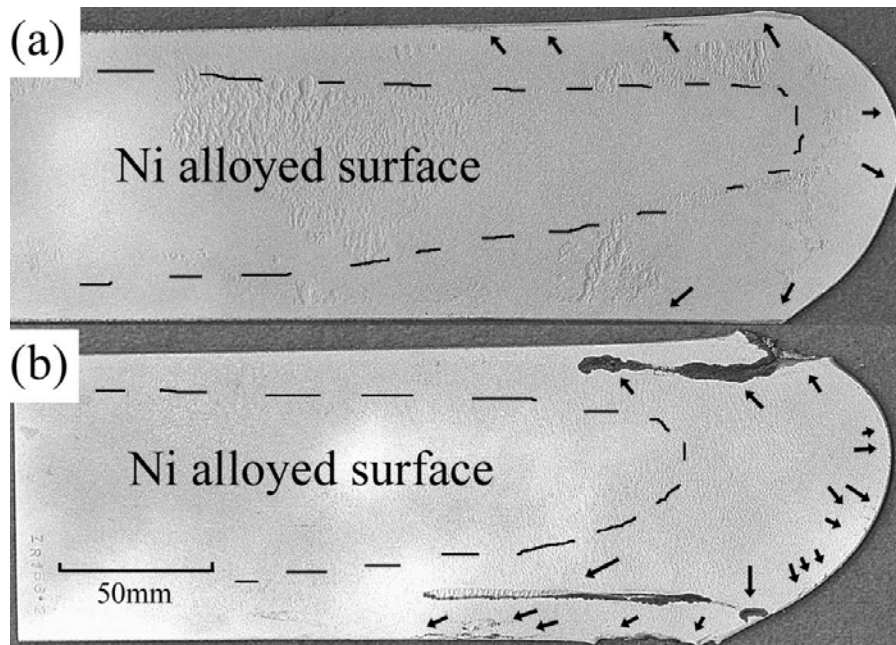


Fig. 7. The surface of the hot-rolled sheets sandblasted, respectively: (a) HS153-2 containing 0.5%Cu-0.5%Ni; (b) HS156-2 containing 1.0%Cu-1%Ni; as an example, some cracks were pointed out using arrows.

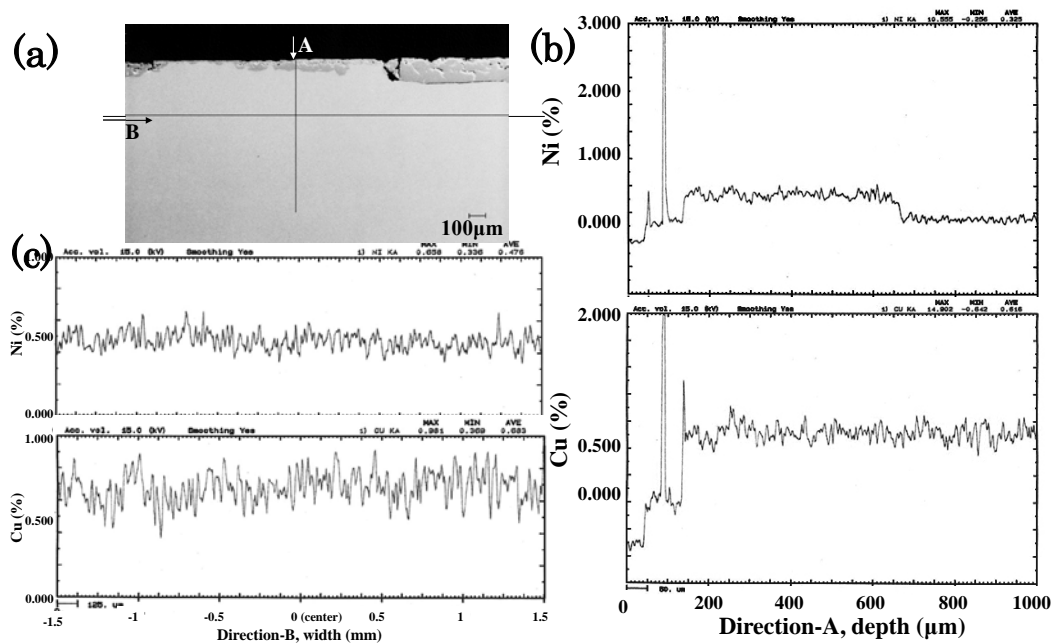


Fig. 8. The EPMA of Ni and Cu line analysis of the hot-rolled sheets (HS153-2) containing 0.5%Cu-0.5%Ni; (a)SEM; (b)at a cross section along the depth direction (A) from the surface; (c)at width direction (B).

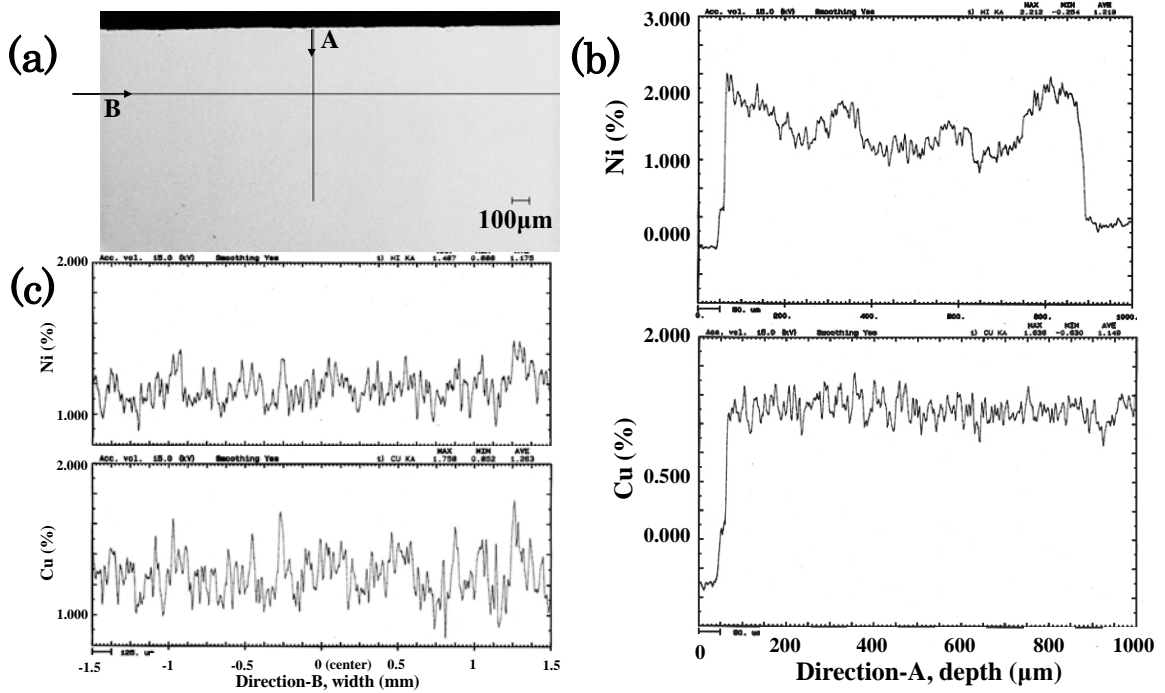


Fig. 9. The EPMA of Ni and Cu line analysis of the hot-rolled sheets (HS156-2) containing 1.0%Cu-1%Ni; (a)SEM; (b)at a cross section along the depth direction (A) from the surface; (c)at width direction (B).

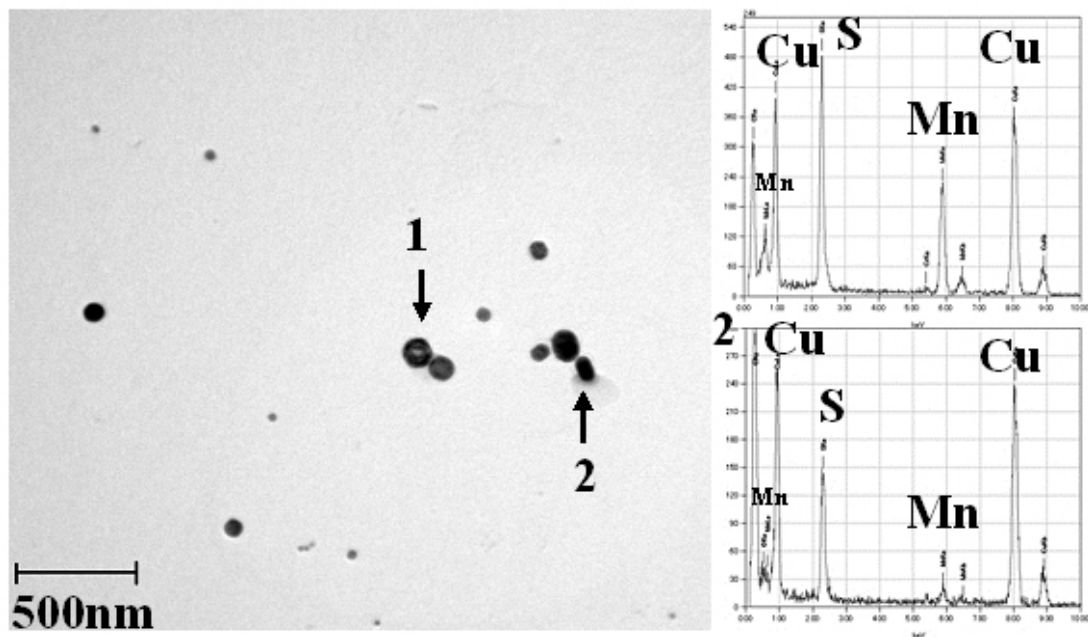


Fig. 10. The TEM micrographs of precipitates in the hot-rolled sheets (HS153-2) containing 0.5%Cu-0.5%Ni with EDS analysis.

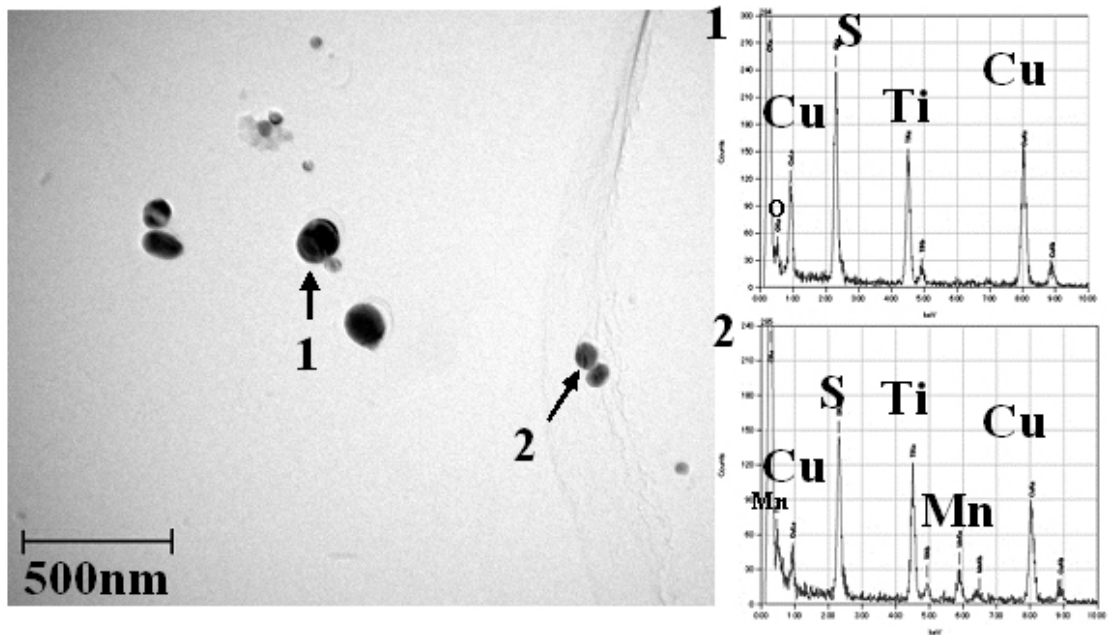


Fig. 11. The TEM micrographs of precipitates in the hot-rolled sheets (HS156-2) containing 1.0%Cu-1%Ni with EDS analysis.

3.3. PS 実験結果と熱間脆性に及ぼす表層 Ni 層内 MnS 介在物の効果

HS 実験とその溶融鉄プールの数値計算結果に基づいて、PS 実験における複数プラズマトーチ間の溶融鉄プール内に Ni ワイヤを添加した。Fig. 12 に、PS 実験後試験鋳片の外観写真を示す。この試験鋳片は、二つの異なる鋳塊を溶接して繋ぎ合わせて出来ている。写真の試験鋳片の右手側(Top 側)が実験 No. PS64-2 で、0.5%Cu を含有している試験片で、左手側(Bottom 側)が実験 No. PS64-1 で、1.0%Cu を含有している試験片である。それぞれの実験条件について、PS64-2 は処理速度 3mm/s で、Ni ワイヤ 3 本で 12mm/s の供給条件であり、PS64-1 は処理速度 3mm/s で、Ni ワイヤ 3 本で 13mm/s の供給条件であった。溶融処理長さ 550mm で、溶融幅 165mm であった。Fig. 13 に、実験後の試験鋳片の中央部で二つの試験鋳片を切り離して、横断面をエッチング処理した写真を示す。横断面で溶融部を明瞭化するために 5%硝酸-エチルアルコール溶液で 6 時間エッチングした。溶融部の溶融深さは 4-6mm であった。横断面の溶融部を光顕観察した結果、清浄で穴、非金属介在物は観察されなかった。観察後、二つの試験鋳片を 4mm 厚みまで熱延した。Fig. 14 に熱延後の板の表面写真を示した。熱延後、

サンドブラスト処理して表面欠陥を探知するために、45%キシレン含有薬剤で浸透処理を行ったものである。熱延板で Ni 添加処理された表面は、全く欠陥がなく清浄であった。どちらの実験条件での熱延板も、表面では熱間脆性は観察されなかった。Ni が添加されていない熱延板のエッジ部分においては、図中に矢印で示したいくつかの欠陥が観察された。

HS 鋼実験、PS 鋼実験において、EPMA で Ni, Cu のライン分析を行った結果を用いて、Ni 濃度/Cu 濃度比、Ni 添加層厚みが熱間脆性に与える影響について Fig. 15 に示した。同図中に既往の研究結果^{8, 16, 18)}についても示した。PS64-2 実験後の熱延板は、0.5%Cu-0.4%Ni 含有処理層の結果であり、PS64-1 実験後の熱延板は、1.0%Cu-0.65%Ni 含有処理層の結果である。既往の研究結果の Ni 濃度は鋼材バルク全体の Ni 濃度を示す。鋼材バルク全体に十分な Ni 濃度が含有されていても、熱間脆性が発生するのであれば、同じ Ni 濃度が表層に含有されているのみの場合も、当然に熱間脆性を発生すると考えた。

報告されている Cu の γ Fe 相中の 1100°C での拡散係数、 $D_{Cu}=9.6 \times 10^{-16}(\text{m}^2/\text{s})$ ¹⁹⁾ を用いて考察を行った。加熱炉における在炉時間は通常数時間～最大 6 時間程度である。長く見積もって、Cu の 21600s(=6h)での拡散距離 $d_{Cu}=(D_{Cu} \cdot t)^{0.5}=4.6\mu\text{m}$ である。従って、今回、表層処理して表層にのみ Ni を含有している場合においても、表層から 5 μm 程度の Ni 処理層が残存していれば、熱間脆性を抑制できると考えることができる。すなわち、今回の重要な結果として、1.0%Cu を含有した鋳片において表層 Ni 添加処理を行った後、熱延、0.65%Ni を含有したわずかに 80 μm の処理層があることで熱間脆性を抑制できる事実が得られた。

Fig. 16 に、PS64-2 熱延板の 0.5%Cu-0.4%Ni 含有処理層における析出物の TEM 観察写真と EDS 分析結果を示す。同様に、Fig. 17 に、PS64-1 熱延板の 1.0%Cu-0.65%Ni 含有処理層における析出物の TEM 観察写真と EDS 分析結果を示す。HS 鋼熱延板における析出物を TEM 観察した結果と比べて、多くの 200-300 μm の大きさの(Mn, Cu) S 複合析出物が存在した。これとは対照的に、100nm の大きさ以下の Cu と CuS の析出物数が HS 鋼熱延板よりも少なかった。これらは、表層処理層の Ni 濃度/Cu 濃度比に関係があると考えた。Fig. 18 に、大きさ別の(Mn, Cu) S 複合析出物、Cu と CuS 析出物の個数密度と、表層処理層の Ni/Cu 濃度比との関係を示す。表層処理層の Ni/Cu 濃度比が大きくなるにつれ、それに

比例して 100nm 以下の大きさの Cu と CuS 析出物の個数密度は大きくなり、これとは対照的に(Mn, Cu) S 析出物個数密度は小さくなる。(Mn, Cu) S 複合析出物は、より高温域で始めに MnS が析出し、その MnS に不均質核生成して Cu、もしくは CuS が析出することを示している¹⁷⁾。すなわち、Cu 濃度がより大きくなり、表層処理層の Ni/Cu 比がより小さくなると、Cu を含有する析出物の個数密度が圧倒的に増加するが、容易に Cu は MnS 析出物に不均質核生成し、(Mn, Cu) S 組成の複合析出物を形成する。このようにして、非金属介在物 MnS は、より高温域で Cu と固溶体を形成するに確かに重要な役割を果たして、熱間脆性を抑えることに繋がっていると考えられる。同様に、Ni は熱間脆性を抑制するために Cu を含有させると同時に添加されており、その役割は Cu の γ Fe への溶解度を高めることである。この既存技術に加えてさらには、鋼中の Mn, S 濃度を高めることによって、より多くの非金属介在物 MnS 析出物を添加することで、鋼の熱間脆性の抑制に大きな効果を与えることが出来る可能性があると考えられる。

本研究により、Cu 含有鋼において、表層のみを Ni 処理した鋼を熱延して得られた熱延版で熱間脆性を抑制できることを明らかにし、その中で併せて非金属介在物 MnS に Cu を不均質核生成させることで、鋼の熱間脆性を抑制する技術の可能性を広く提案することができた。

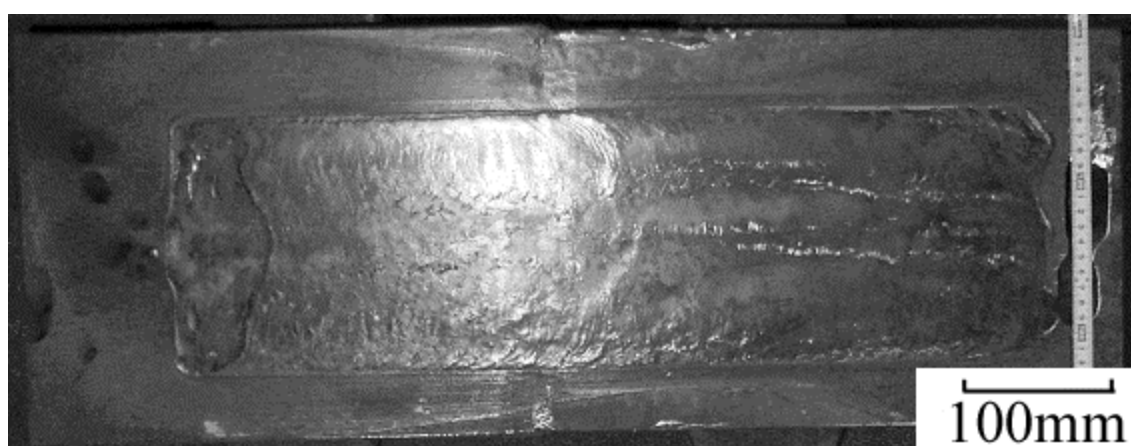


Fig. 12. Photograph of the surface of treated sample: (a) The right-hand side is PS64-2 containing 0.5%Cu-0.4%Ni; (b) The left-hand side is PS64-1 containing 1.0%Cu-0.65%Ni.

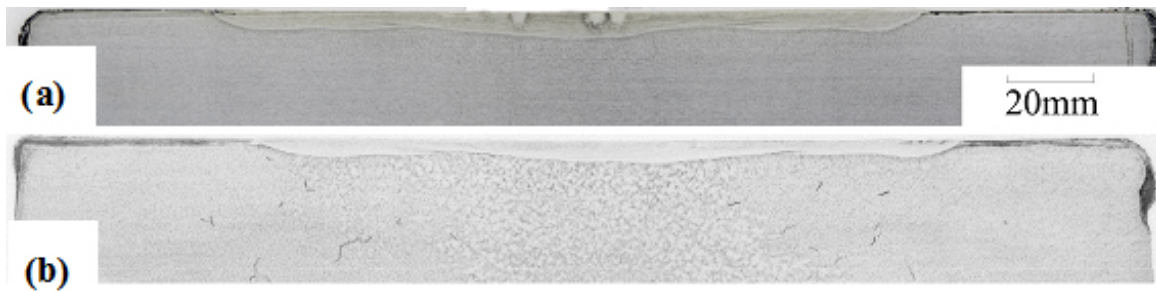


Fig. 13. Photograph of the cross sectional area of treated sample cut off and etched by the 5% nitric acid-ethyl alcohol solution for 6 hours so as to distinguish the cross-sectional area of melted zone, respectively: (a) PS64-2 containing 0.5%Cu-0.4%Ni; (b) PS64-1 containing 1.0%Cu-0.65%Ni.

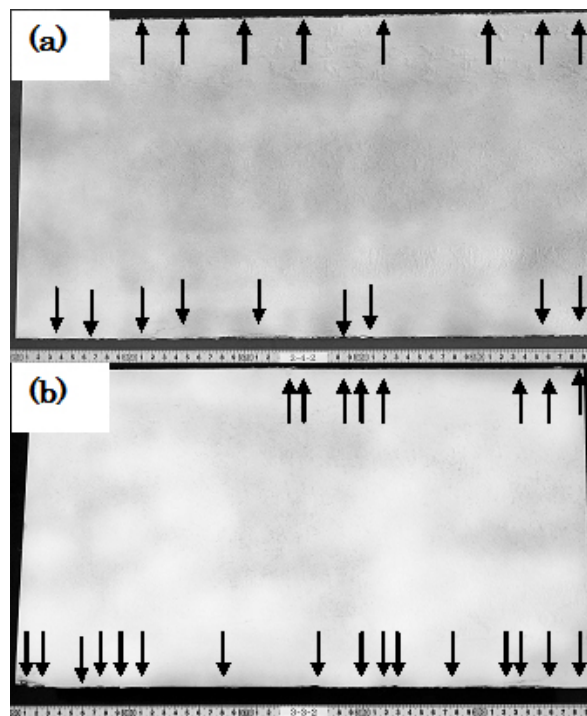


Fig. 14. Photograph of the surface of hot-rolled sheet sample. After hot-rolled, the sheet is sandblasted and penetrated by the chemicals containing 45% xylene to detect surface defects, respectively: (a) PS64-2 containing 0.5% Cu-0.4%Ni; (b) PS64-1 containing 1.0%Cu-0.65%Ni; as an example, some cracks were pointed out using arrows.

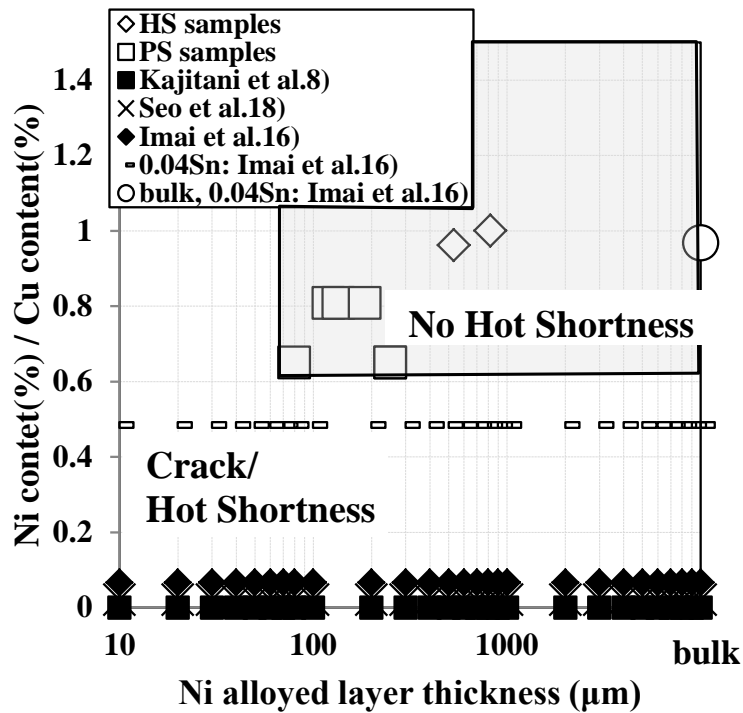


Fig. 15. Influence of both the ratio of Ni content to Cu content and Ni alloyed layer thickness on hot shortness. The data from the previous works^{8, 16, 18)} were depicted and compared with the present work.

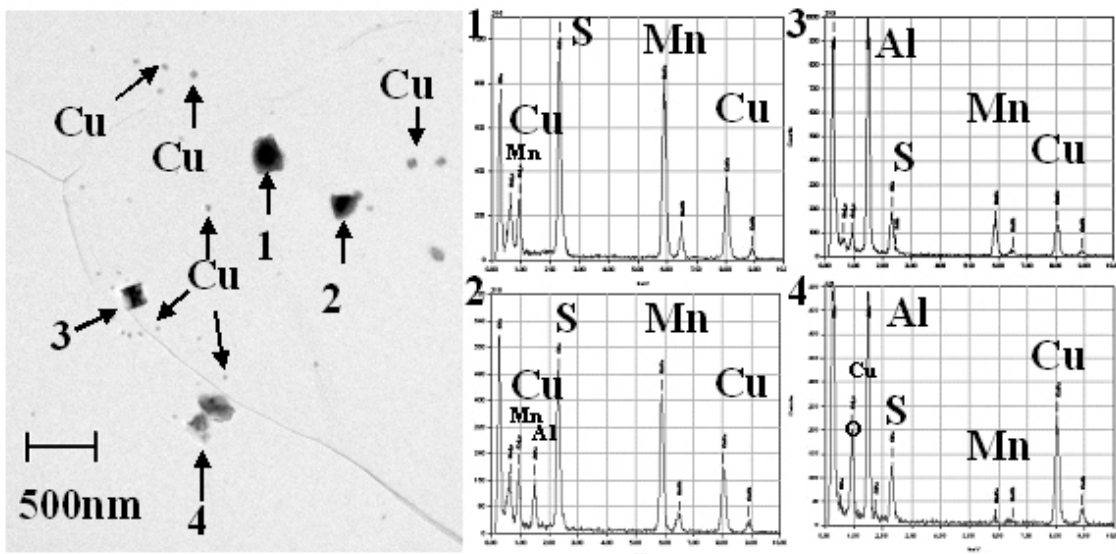


Fig. 16. The TEM micrographs of precipitates in the hot-rolled sheets (PS64-2) containing 0.5%Cu-0.4%Ni with EDS analysis.

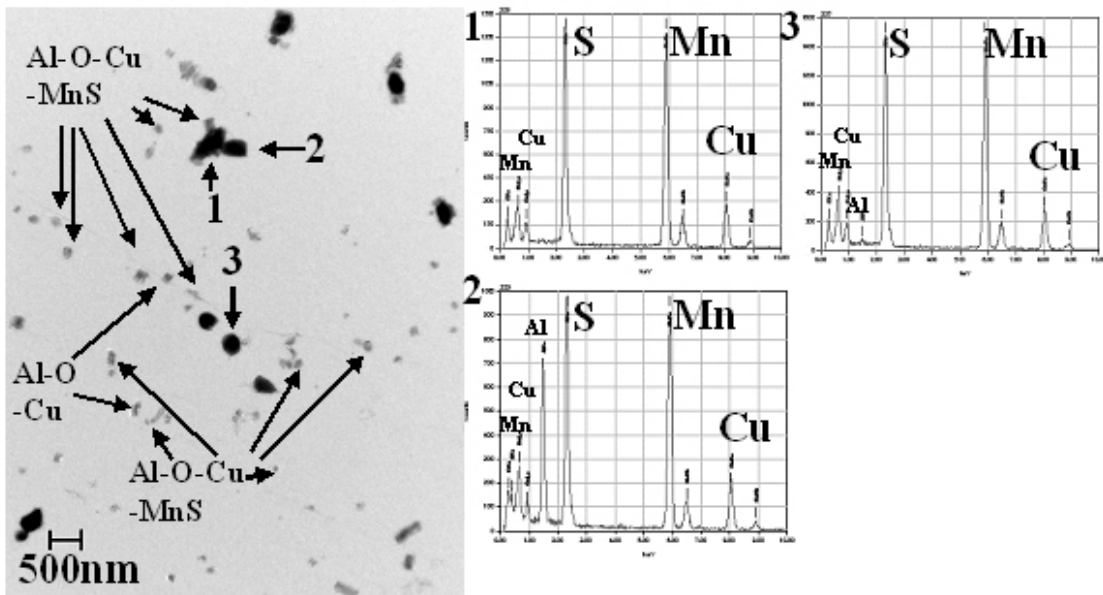


Fig. 17. The TEM micrographs of precipitates in the hot-rolled sheets (PS64-1) containing 1%Cu-0.65%Ni with EDS analysis.

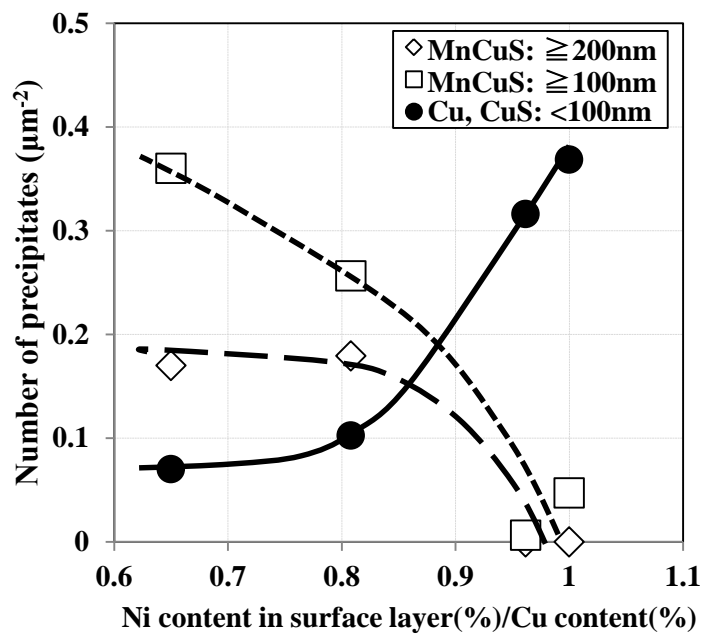


Fig. 18. Change in the numbers of complex precipitates composed of (Mn, Cu) S, Cu and CuS due to the ratio of Ni content in surface layer to Cu content.

4. 第6章のまとめ

本章では、第5章までに得られた非金属介在物 MnS の好ましい形態を用いて、鋼中トランプエレメント Cu を不均質核生成させることで無害化するプロセスについて検討した。トランプエレメント Cu による熱間脆性が鑄片表面の現象であると考えて、その熱間脆性を改善する目的で、DC プラズマに交流磁場を付与した熱源を用いて Ni を鑄片表層部に添加することで表面改質新プロセス実験を行い、更に表面改質新プロセスと組み合わせて提案する、鋼中非金属介在物 MnS による不均質核生成を用いての Cu 高温析出制御での熱間脆性抑制メタラジーについて検討した。その結果、以下の事実が明らかになった。

(1) DC プラズマアークに交流磁場を付与して効率的に大面積を連続的に溶融することを可能とした熱源を用いて鋼の表層に Ni を添加する処理を行うことが出来た。この表層溶融 Ni 添加処理技術を用いることで、熱間圧延時の熱間脆性を抑制することで出来ることを確認した。

(2) 溶融鉄プールにおける流動解析とその結果を応用した Ni ワイヤ添加スケールアップ実験によって、プラズマトーチ間のプールの短辺側で後ろに回りこむ溶融鉄流速の大きな流速の位置にワイヤ Ni 滴を連続滴下することによって、溶融プール中の Ni 濃度を良く均一化することが可能であることを明らかにした。溶融鉄プールに添加された元素を、溶融鉄メタルフローの流動に上手く流して攪拌することが最も重要である。

(3) 1.0%Cu を含有した鑄片を、表層 Ni 添加処理を行った後熱延し、0.65%Ni 含有したわずか $80\mu\text{m}$ の処理層があることで、熱間脆性を抑制することが可能であることが分かった。

(4) 非金属介在物 MnS が、より高温域で Cu を不均質核生成させる重要な役割を務め、熱間脆性を抑えることに繋がっていると考えられた。この技術は、Ni による Cu 固溶限拡大抑制技術と並行して行えることが分かった。

以上のことから、鑄片表層 Ni 添加、かつ、MnS を用いた不均質核生成技術による脆化抑制で、Ni 使用量を削減することに繋がる可能性があることを見出した。

第6章の参考文献

- 1) K. Takeda: Kouon Gakkai-shi, 16(1990), 357.
- 2) S. Takeuchi, K. Yamamoto, T. Toh, K. Umetsu, H. Hamatani, J. Tanaka and K. Takeda: High Temp. Mat. Proc., 10, 525 (2006).
- 3) K. Yamamoto, T. Toh, S. Takeuchi, H. Hamatani and J. Tanaka: The 5th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 2006, Sendai, Japan, ISIJ, 714.
- 4) K. Yamamoto, S. Takeuchi, H. Hamatani, J. Tanaka and T. Toh: CAMP-ISIJ, 20(2007), 818.
- 5) K. Yamamoto, H. Hamatani, S. Takeuchi, K. Umetsu, T. Toh and J. Tanaka: CAMP-ISIJ, 21(2008), 1206.
- 6) K. Yamamoto, H. Hamatani, S. Takeuchi, K. Umetsu, K. Tsunenari and T. Toh: CAMP-ISIJ, 22(2009), 905.
- 7) T. Toh, K. Yamamoto, S. Takeuchi, H. Hamatani, K. Umetsu and K. Tsunenari: The 6th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 2009, Dresden, Germany, 223.
- 8) T. Kajitani, M. Wakoh, N. Tokumitsu, S. Ogibayashi and S. Mizoguchi: Tetsu-to-Hagané, 81(1995), 185.
- 9) F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto: J. Jpn. Inst. Met., 11(1979), 1068.
- 10) H. Hamatani, K. Yamamoto, S. Takeuchi, K. Umetsu, T. Toh and J. Tanaka: Japan Welding Society, 83(2008), 426.
- 11) H. Nishiyama, T. Sato and K. Takamura: ISIJ Int., 43(2003), 950.
- 12) T. Toh, J. Tanaka, Y. Maruki, T. Yamamoto and K. Takeda, ISIJ Int., 45(2005), 947.
- 13) H. Nishiyama, T. Shimizu and T. Sato: ISIJ Int., 44(2004), 268.
- 14) M. Tanaka, H. Terasaki, M. Ushio and J. J. Lowke: Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(2003), 585.

- 15) H. Nishiyama, T. Sawada, H. Takana, M. Tanaka and M. Ushio: CAMP-ISIJ, 18(2005), 1051.
- 16) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: ISIJ Int., 37(1997), 217.
- 17) K. Yamamoto, H. Shibata, K. Nakajima and S. Mizoguchi: Tetsu-to-Hagané, 90(2004), 781.
- 18) S. Seo, K. Asakura and K. Shibata: ISIJ Int., 37(1997), 240.
- 19) H. Oikawa: Tetsu-to-Hagane, 68(1982), 1489.

第7章 総括

1. 各章からの結論

本研究では、鋼中トランプエレメント Cu(Cu+Sn)によって引き起こされる赤熱脆性を抑制するために、MnS を利用した不均質核生成による Cu の無害化に関する研究に取り組んだ。オキサイドメタラジの考え方に着目し、鋼中非金属介在物である MnS 析出物を用いて不均質核生成によって、液体 Cu が高温析出する現象、液体 Cu の核生成挙動、ならびに Sn の影響を詳細に調べ、この MnS による抑制現象を明らかにするとともに、この機能を利用していくために、MnS そのものが材質特性に、どう影響するかを明らかにした。とくに自動車車体に適用される高強度鋼板で重要な穴拡げ性（局部延性）への影響を検討した。以上の解明された現象に基づいた、鋼中非金属介在物 MnS の不均質核生成を用いて Cu 無害化を図る熱間脆性抑制プロセスメタラジについて検討した。鋳片表層への Ni 添加熱間脆性抑制技術と並行させ、MnS による脆化抑制で、Ni 使用量を削減することに繋がる可能性があることを見出した。以下に、本研究の内容と成果を総括する。

第1章は序論として、本研究の背景である今後の製鉄業における省エネルギー、省資源及び省 CO₂の観点から、こうした老廃スクラップを制約なく使用していくためには、トランプエレメント Cu の無害化技術の開発が急務であること、Cu が Sn などとともに、赤熱脆性で鋼材の表面品質の劣化、材料特性の悪化をもたらす課題の解決が必務となることを述べた。一方では、Cu は鋼の重要な強化元素で、高 r 値を得られる元素であることから、自動車軽量化による燃費向上と衝突安全性の両立に向けて、高強度深絞り用鋼板として自動車車体へ適用される。従って、Cu が Sn などとともに示す赤熱脆性、鋼材表面品質の劣化を解決し無害化する必要性が大きいことを述べた。そして、既往の熱間脆性メカニズムに関する研究を整理し、液体 Cu が高温析出する現象、その脆性を抑制するプロセスメタラジに関する課題を抽出した。また、熱間脆性抑制の有効な手段としてオキサイドメタラジの考え方を利用した、液体 Cu の高温析出、不均質核生成現象、挙動、熱間脆性、材質との関係に関連する課題を抽出した。更に、工

業化技術として現行の製鉄プロセスにおける熱間脆性抑制プロセスに関連する既往の研究を整理し、実現性課題とその検証によって、本研究における中心的な考え方である鋼中非金属介在物である MnS 析出物を用いた不均質核生成とを組み合わせた新プロセスメタラジの可能性について述べ、本研究の目的、構成を明確化した。

第 2 章から第 4 章において、高温、かつ酸化雰囲気中で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図の高温側に存在する γ Fe 相-液体 Cu 共存領域を利用して、模擬できると仮定して、Fe-C-Cu-Sn 系合金を用いて、合金系を変化させた一連の研究を行い、鋼中非金属介在物 MnS, Cu の高温析出挙動解明について検討した。まず第 2 章では、Fe-10mass%Cu 系合金を用いて Cu の不均質核生成挙動に及ぼす MnS の影響について検討した。このとき、硫化 Mn 焼成物と Cu との濡れ性を調査し、考察を行った。その結果、A, B, C の 3 タイプの Cu 析出物があり、以下のことが明らかになった。

- (1) MnS 有無にかかわらず、 γ Fe 粒界に液体 Cu が生成し A タイプの粗大な析出物となる。
- (2) MnS がない場合、 γ Fe 粒内に Al_2O_3 を核とする B タイプの ϵ -Cu が析出する。
- (3) Mn, S を添加すると、 γ Fe 粒内に B タイプの MnS, (Mn, Cu)S, CuS が複合析出する。
- (4) MnS 基板上で Cu の接触角を実測し接触角 60° を得た。この値を用いて不均質核生成頻度の推算を行った結果、本研究結果とよく一致した。本実験では等温保持することで連続冷却よりも、Cu が約 $90^\circ C$ 高温より析出していることが分かった。

第 3 章では、Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn, Fe-0.05mass%C-3mass%Sn 鋼を用いて、Sn の影響を強調するため通常存在する濃度レベルよりも高め、Cu は通常のトランプエレメントとして存在する濃度レベルとして Sn, Cu の高温析出挙動に及ぼす MnS の影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) I, II, III タイプの析出物群に分類することができた。

- (2) MnSの有無に関わらず、0.3mass%Sn鋼においてSnを含む析出物は観察されなかった。
- (3) MnSの有無に関わらず、3mass%Sn鋼において粒界にFe₃SnCが析出した。
- (4) Mn, Sを添加すると、0.3mass%Sn鋼、3mass%Sn鋼いずれにおいてもαFe粒内に微細な(Mn, Cu)Sと20~40nm程度の超微細なCuSが析出する。
- (5) 等温保持、連続冷却では、析出挙動に明確な差はない。
- (6) Fe-0.05mass%C-0.3mass%Sn系で、Mn, S添加有りの場合、添加無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。MnS不均質核生成能は、0.3mass%Snの存在下でも小さくなるが、機能する。

第4章では、Fe-10mass%Cu-0.5mass%Sn合金系鋼を用いて、高い濃度のCu, Snが共存するときの、液体Cuの核生成挙動、MnSの影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 析出物のタイプをI, II, IIIタイプの3種類の析出物群に分類できた。まず、Iタイプは、γFe粒界に存在するレンズ状の1μm以上の大きな析出物であり、γFe粒界に並んだ高温ではフィルム状の液相Cu-Sn合金である。IIタイプはγFe粒内にある不規則な形状をした、300nm~10μm程度の大きさのCu(Sn)析出物である。三つ目のαFe粒内に析出した最も小さな析出物はIIIタイプであり、γ/α相変態の後に核生成した100nmより小さなCu析出物である。
- (2) Fe-Cu 2元系状態図と比較すると、0.5mass%Snの添加によって、明らかにγFeの領域が小さくなり、液相領域が大きくなっている。得られたFe-0.5mass%Sn-Cu擬2元系状態図で、CuとSnが共存することで、Cuの熱間脆性がより悪化することが分かる。
- (3) Fe-Cu-Sn3元系で、Mn, S添加有りの場合、添加無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。ただし、実験熱処理パターンによる個数密度変化の差がとても小さい。しかしながら、Mn, Sの添加がある試料Bにおいて、連続冷却実験よりも、1423Kで等温保持する間に、より高い温度で析出物が現れる現象は重要である。第2章のFe-Cu 2元系での高温析出挙動よりも遅れ、低温側に移行する。MnS不均質核生成能は、0.5mass%Snの存在下で小さくなるが、

機能する。

第5章では、非金属介在物 MnS を用いて、鋼中トランプエレメント Cu を不均質核生成させることを有効利用するため、MnS の好ましい形態を求めた。鋼中 S 濃度が 0.002-0.01% の低炭素鋼、高強度 IF 鋼を用いて、鋼中非金属介在物 MnS 析出制御による局部延性の向上について実験し、材質制御の為に望ましい Mn, S の濃度、非金属介在物 MnS の析出状態や、Al₂O₃ 等非金属介在物の分布が局部延性に与える影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 鋼中[S]濃度が 60ppm を超えると、アスペクト比が 10 を超える伸長した MnS が観察される。そのサイズは 20 μm 程度と大きなものとなる。
- (2) 局部延性に与える影響として、伸長した MnS がいない場合、ボイドの生成量も少なく影響度が小さいものであるのに対し、伸長した MnS が多数ある場合、ボイドの生成量が大きく、局部延性に与える影響度が大きい。
- (3) 4 μm 以下の小さな Al₂O₃ の悪影響度合いよりも、5 μm を超えるような大きさの伸長した MnS の悪影響度が大きいと考えられる。
- (4) 従って、MnS を不均質核生成核として利用する場合、MnS の大きさが 5 μm を超えない微細な析出物とする必要がある

第6章では、非金属介在物 MnS の好ましい形態を用いて、鋼中トランプエレメント Cu を高温から不均質核生成させることで無害化するプロセス及び熱間脆性抑制メタラジーについて検討した。

Cu 含有高強度 IF 鋼を用いて、DC プラズマに交流磁場を付与した熱源を用いて Ni を鋳片表層部に添加する表面改質新プロセス実験による、熱間脆性の改善について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) DC プラズマアークに交流磁場を付与して効率的に大面積を連続的に溶融することを可能とした熱源を用いて鋼の表層に Ni を添加する処理をすることが出来た。この表層溶融 Ni 添加処理技術を用いることで、熱間圧延時の熱間脆性を抑制することが出来ることを確認した。
- (2) 溶融鉄プールにおける流動解析とその結果を応用した Ni ワイヤ添加スケールアップ実験によって、プラズマトーチ間のプールの短辺側で後ろに回りこむ溶融鉄流速の大きな流速の位置にワイヤ Ni 滴を連続滴下することによって、

溶融プール中の Ni 濃度を良く均一化することが可能であることを明らかにした。溶融鉄プールに添加された元素を、溶融鉄メタルフローの流動に上手く流して攪拌することが最も重要である。

(3) 1.0%Cu を含有した鋳片を、表層 Ni 添加処理を行った後熱延し、0.65%Ni 含有したわずか $80\mu\text{m}$ の処理層があることで、熱間脆性を抑制することが可能であることが分かった。

(4) 非金属介在物 MnS が、より高温域で Cu を不均質核生成させる重要な役割を務め、熱間脆性を抑えることに繋がっていると考えられた。この技術は、Cu を含有させると同時に添加される Ni で熱間脆性を抑制できる Cu の γFe への溶解度を高める技術と並行させることができる。

以上のことから、鋳片表層のみへの Ni 添加、かつ、MnS による不均質核生成技術で脆化抑制することによって、Ni 使用量を削減することに繋がる可能性があることを見出した。

2. 全体のまとめ

2.1. 本研究で得られた知見の整理

本研究で得られた知見をまとめると、以下に要約される。

(1) 鋼中の Cu の析出挙動は、 γFe で析出し始め、Cu の融点以上では液体 Cu、融点以下では $\varepsilon\text{-Cu}$ 、 $\gamma/\alpha\text{Fe}$ 変態の影響を受けて、変態に伴って析出する場合もあった。

(2) MnS 有無にかかわらず、 γFe 粒界に不均質核生成して、液体 Cu が生成する場合、粗大な析出物となる。

(3) 鋼中に非金属介在物を予め分散させることにより、非金属介在物を核として Cu が不均質核生成した。MnS がない場合、 γFe 粒内に Al_2O_3 を核として $\varepsilon\text{-Cu}$ が析出する。MnS がある場合は、 γFe 粒内に MnS を核として (Mn, Cu)S, CuS が複合析出する。

(4) MnS 基板上での Cu の接触角 60° を得た。この値で、不均質核生成頻度の推算を行った結果、本研究結果とよく一致した。等温保持することで連続冷却よりも、Cu が約 90°C 高く不均質核生成する。

(5) 0.3mass%Sn 鋼において Sn を含む析出物は観察されなかった。3mass%Sn

鋼において Sn は、粒界に Fe_3SnC として析出した。10mass%Cu 合金と Sn が同時に存在すると、 γ Fe 粒界、粒内ともに液体 Cu と共に Sn が析出し液相 Cu-Sn 合金、Cu(Sn)析出物を形成する。

(6) 0.3mass%Sn 鋼、3mass%Sn 鋼いずれにおいても α Fe 粒内に微細な(Mn, Cu)S と 20~40nm 程度の超微細な CuS が析出する。高い濃度の Sn が、MnS, Cu 等の析出を遅らせると共に、多数の微細な析出を促進する可能性がある。

(7) 0.3mass%Sn 鋼で、Mn, S 添加有りの場合、添加無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加する。MnS 不均質核生成能は、0.3mass%Sn の存在下でも小さくなるが、機能する。

(8) Sn は、MnS, Cu 等の析出に関して、等温保持、連続冷却等の熱履歴による析出挙動を鈍感にさせる影響がある。また、MnS の不均質核生成能は、0.5mass%Sn の存在下で小さくなるが、機能する。

(9) Fe-0.5mass%Sn-Cu 系合金では、明らかに γ Fe 領域が小さくなり、液相領域が大きくなる。Cu と Sn が共存することで、Cu の熱間脆性がより悪化する。

(10) 鋼中[S]濃度が 60ppm を超えると、熱間加工後アスペクト比が 10 を超え、サイズは $20\mu\text{m}$ 程度と大きく伸長した MnS が観察される。

(11) 鋼材の局部延性に与える影響は、 $4\mu\text{m}$ 以下の小さな Al_2O_3 よりも、 $5\mu\text{m}$ を超えるような伸長した MnS による悪影響度が大きく、伸長した MnS が多数ある場合、ボイドの生成量が大きく局部延性が悪くなる。

(12) DC プラズマアークに交流磁場を付与して効率的に大面積を連続的に溶解することを可能とした熱源を用いて、鋼の表層に Ni 添加処理をすることが出来る。この表層溶解 Ni 添加処理技術を用いることで、熱間圧延時の熱間脆性を抑制することが出来る。

(13) 1.0%Cu 含有鋼鑄片に表層 0.65%Ni 添加し、熱延し、熱延板で $80\mu\text{m}$ の Ni 処理層があれば、熱間脆性を抑制することが出来る。その処理層内には、非金属介在物 MnS があり Cu を不均質核生成させている。Ni で Cu の γ Fe への固溶度を高める技術と、MnS で Cu を不均質核生成させる技術は、並行させることができる。

2.2. 本研究で得られた知見の応用と工学的意義

本研究で得られた知見の応用とその工学的意義として、次のようなことが考えられる。

(1)オキサイドメタラジーと組み合わせて、酸化物+MnS 不均質核生成+(液体 Cu or ϵ -Cu)析出物の利用

オキサイドメタラジーと組み合わせて、酸化物+MnS 析出物とすることで、鋼中の MnS 析出物を微細化させることが期待できる。そして、この微細化 MnS 析出物によって Cu を不均質核生成させることで、局部延性を向上させた Cu 無害化技術とすることが期待できる。

高温域の γ Fe 相内で、酸化物+MnS 不均質核生成+(液体 Cu or ϵ -Cu)析出物をピン止め粒子として利用して、 γ Fe 粒径の微細化技術とする。凝固組織、HAZ 組織の微細化に活用することが期待できる。

(2)Sn 添加による γ/α Fe 変態以降に析出する微細 MnS+Cu 析出物の利用

微細 MnS+Cu 析出物の高強度用鋼材への活用が期待できる。

(3)新プロセスメタラジー(鑄片表層 Ni 添加、かつ、MnS+Cu 不均質核生成で Cu 脆化抑制)の利用

Cu 脆化抑制のために合金添加する Ni 使用量の更なる削減が期待できる。

3. 今後の課題

本研究で得られた研究成果、知見を発展させ更に応用へと進めていくため、次のような研究課題が残されており、今後の研究開発の進展が期待される。

(1)実スラブ凝固における MnS+Cu 析出挙動への、中心偏析、ミクロ偏析影響の総合的理解の明確化

(2)オキサイドメタラジーと組み合わせた、酸化物+MnS 不均質核生成+(液体 Cu or ϵ -Cu)析出挙動、微細分散化技術の明確化と材質への影響

(3)オキサイドメタラジーと組み合わせた、Ni+酸化物+MnS 不均質核生成+(液体 Cu or ϵ -Cu)析出挙動、微細分散化技術と熱間脆性抑制技術の明確化

本論文に関する研究報告

- (1) Fe-10mass%Cu 系合金における Cu, MnS の高温析出挙動
K. Yamamoto, H. Shibata, K. Nakajima and S. Mizoguchi: Tetsu-to-Hagané, 90(2004), 781.
(第2章)
- (2) Fe-C-Sn 鋼における CuS, MnS の高温析出挙動
K. Yamamoto, H. Shibata, K. Nakajima and S. Mizoguchi: Tetsu-to-Hagané, 90(2004), 788.
(第3章)
- (3) Precipitation Behavior of Copper, Tin and Manganese Sulfide at High Temperature in Fe-10%Cu-0.5%Sn Alloys
K. Yamamoto, H. Shibata and S. Mizoguchi: ISIJ Int., 46(2006), 82.
(第4章)
- (4) Behavior of Non-metallic Inclusions in Steel during Hot Deformation and the Effects of Deformed Inclusions on Local Ductility
K. Yamamoto, H. Yamamura and Y. Suwa: ISIJ Int., 51(2011), 1987.
(第5章)
- (5) The Effect of Surface Layer Melting and Nickel Alloying in Steels Containing Copper and Manganese Sulfide on Hot Shortness
K. Yamamoto, H. Hamatani and T. Toh: ISIJ Int., 投稿中.
(第6章)
- (6) Defective or Effective? – Tramp Elements in Steels
K. Yamamoto, H. Shibata and S. Mizoguchi: Trans. Indian Inst. Met., 58(2005), 695.

(第 2 章, 第 3 章)

(7) Application of DC Plasma driven by AC Magnetic Field to the surface Melting of
The Effect of Surface Layer Melting of Steels

K. Yamamoto, T. Toh, S. Takeuchi, H. Hamatani and J. Tanaka: The 5th
International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 2006, Sendai,
Japan, ISIJ, 714.

(第 6 章)

謝辞

本研究の一部は、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金(SIFAEP (Steel Industry Foundation for the Advancement of Environmental Protection Technology))の資金援助を受けたことを記して、深く感謝致します。

本論文を纏めるにあたり、多大なご指導と懇切なるご教授を賜りました東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授 森田一樹博士に深甚なる謝意を表します。

また、本論文を纏めるにあたり、懇切なるご教授を賜りました東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授 榎 学博士、東京大学 生産技術研究所 第4部 准教授 吉川 健博士、東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 准教授 松浦宏行博士、富山大学 大学院理工学研究部(都市デザイン学) 都市デザイン学部材料デザイン工学科 教授 小野英樹博士に深く感謝申し上げます。

本研究は、元新日本製鐵株式会社、元東北大学多元物質科学研究所 教授 溝口庄三先生のご発案に基づくご研究の一環であり、先生の温かいご指導に深く感謝致します。また、同時期に東北大学 柴田浩幸教授には、多くのご指導を頂きましたこと感謝いたします。

本論文の元になる投稿論文の共著者であります中島敬治博士、山村英明博士、諏訪嘉宏博士、濱谷秀樹博士、藤健彦博士には、ご協力を賜り感謝いたします。

九州工業大学の長谷部光弘教授および日本製鐵の清瀬明人博士には、Thermo-Calc を用いた計算熱力学状態図の作成でご協力を受け感謝いたします。

株式会社日鐵テクノリサーチ、中村主志氏にはFE-TEM 解析で、日本製鐵、笹井勝浩博士、大丸成一氏、梶谷敏之博士には多大な協力を受け感謝致します。

元東京大学教授・副学長の前田正史先生には、本論文として纏め上げるための端緒を示し築いていただき、また公私共に長きにわたるご指導を頂きましたことを誠に深く感謝いたします。

令和元年 12 月 15 日

山本 研一