

討 1 鋼の特性よりみた脱磷の必要性

新日本製鐵(株)基礎研究所

細井祐三

I 緒言

鋼の性質におよぼすPの影響については、古くより研究され、種々の観点から多くの報告が出されている。概説的に言えば、Pは鋼の強度を増すが靱性を害し、また腐食速度を増すなど、多くの場合有害な不純物元素として作用する。最近鋼材の大型化、使用環境の多様化に伴いPの悪影響が改めて検討されている。また、粒界偏析元素の直接分析技術の開発に伴い、Pの作用機構がより詳細に検討されるようになった。

ここではPが支配的な影響を与える鋼の焼戻し脆性をはじめ二三の重要な性質について、最近の研究を紹介し、材質の立場より脱Pの必要性について述べる。

II 焼戻し脆性におよぼすPの影響

Pが焼戻し脆性を促進することはよく知られており多くの報告がある。最近では日本鉄鋼協会材料研究委員会¹⁾において、焼戻し脆性を有害元素の平衡偏析と言う観点より系統的定量的に検討し、多くの成果を得ている。

図1¹⁾はこの研究会の結果の一例で、0.16C-0.35Si-1.6Mn鋼の脆化度 ΔvT_B (焼戻しまでの vT_B を基準とした場合の脆化処理後の vT_B の上昇量)におよぼすPとSnの影響を示したものである。図に見るようにP量の増加につれて著しく脆化することがわかる。 ΔvT_B の粒度依存性は小さいが、図2に示すように、高P材の場合 vT_B 自体は焼戻しまま材、脆化処理材ともに粒度依存性が大きく、結晶粒が細くなるほど vT_B は低くなる。

焼戻し脆性に対して、Pが他の不純物に比較し、その影響がもつとも大きいことは、R. Bruscatto²⁾によつて示されている。彼は、2 1/4 Cr-1 Mo鋼の溶着金属について、詳細な研究を行い、脆化因子(Embrittlement Factor)と言う形で不純物の焼戻し脆性に与える効果をまとめた。すなわち

$$\text{脆化因子 } X = (10P + 5Sb + 4Sn + As) / 100$$

で現わされ、Pに対するウェイト付けがもつとも大きい。

焼戻し脆性に対するこのようなPの悪影響は0.5%程度のMoの添加により抑制される。図3¹⁾は0.15C-0.25Si-0.6Mn-2Cr-0.030P鋼の脆化度におよぼすMoの影響を示したものである。Mo約0.5%でもつとも脆化度が小さく、それ以上増すと抑制効果が失われる。同様なMoの効果は中炭素低合金鋼(0.3C-1Mn-1Cr等)においても認められている。¹⁾ Pは粒界に偏析することにより焼戻し脆性の原因となることが最近オージェ電子分光による測定により実証された。^{1),3)} この場合1%までMoが添加されるとMoはほとんど析出してしまい、Pの粒界偏析抑制効

* vT_B / 破面遷移温度

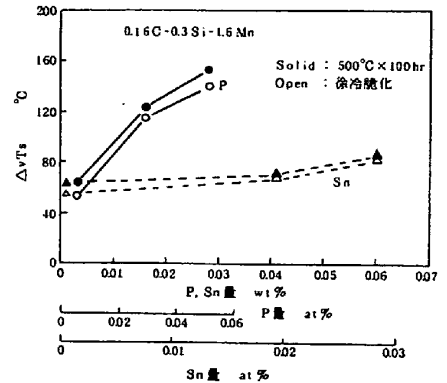


図1 脆化度におよぼすP,Sn量の影響

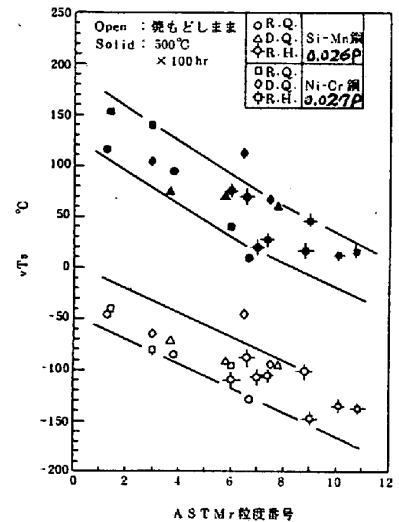


図2 vT_B の粒度依存性

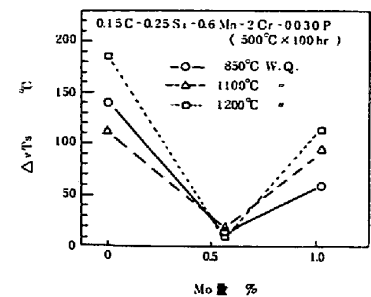


図3 脆化度におよぼすMo量の影響

果が失われるが、0.5% Mo の場合には Mo も粒界に偏析し、P の粒界偏析を抑制する。また Ni は P の粒界偏析量を増し、結果として焼戻し脆性を助長する。

低温用鋼として広く用いられている 9 Ni 鋼は焼戻し脆性に比較的敏感であり、P の影響も顕著に現われる。図 4⁴⁾ は焼戻し処理後の -196°C における衝撃値におよぼす P 量の影響を示したものであり、P 量の増加につれて衝撃値が大巾に低下するのがわかる。

II 強度と延性におよぼす P の影響

P は少量の添加により、鋼の強度を著しく上げることは以前より知られている。これは P の固溶体硬化作用によるもので、とくに降伏応力、加工硬化率を増す。F. B. Pickering⁵⁾ は約 0.25% C までの多くの鋼について、合金元素および組織が、強度、延性、靱性におよぼす効果を統計的に処理し、回帰分析を行いこのことを明らかにした。すなわち降伏応力 (0.2% 歪のときの Flow Stress) σ_f は

$$\sigma_f = [16 + 0.27 (\% \text{パーライト}) + 2.9 (\% \text{Mn}) + 9.0 (\% \text{Si}) + 60 (\% \text{P}) + 11 (\% \text{Sn}) + 244 (\% \text{Nf}) + 0.97 d^{-1/2}] \times 1.57$$

また加工硬化率 $d\sigma/d\varepsilon$ は

$$d\sigma/d\varepsilon = [25 + 0.09 (\% \text{パーライト}) + 7.2 (\% \text{Si}) + 30 (\% \text{P}) + 9.9 (\% \text{Sn}) + 89 (\% \text{Nf}) + 1.0 d^{-1/2}] \times 1.57$$

(Nf は固溶している窒素 (Free N) を示す。)

のように表わされ、Nf に次いで P の効果の大きいことがわかる。体心立方晶の金属の場合、降伏応力、加工硬化率は転位の運動を妨げる摩擦力と密接な関係をもつことが知られているが、P の強化作用については、このような観点からの研究が今後更に必要であろう。

P は強度を増す反面延性を害する。前述の Pickering の解析によると、引張り試験における全伸 ε_T は次式により示され、延性を損う効果は P がもつとも大きいことがわかる。

$$\varepsilon_T = 1.3 - 0.020 (\% \text{パーライト}) + 0.30 (\% \text{Mn}) + 0.20 (\% \text{Si}) - 3.4 (\% \text{S}) - 4.4 (\% \text{P}) + 0.29 (\% \text{Sn}) + 0.015 d^{-1/2}$$

鋼の強度、靱性におよぼす P の影響を他の元素と比較して相対的に示すと図 5 のようになる。

IV 溶接性におよぼす P の影響

鋼の溶接に対する P の影響についての系統的な研究は少く、データも充分ではないが、一般的には P は悪影響を与えると考えられる。図 6⁶⁾ は Si-Mn 鋼の溶接割れにおよぼす溶着金属中の P, S 量の影響を示す。P < 0.03% で割れなくなることを示している。(S は 0.013% 以下が必要であり、この点 S の方が溶接割れに対してはより影響が大きいと言える。) しかしこの結果は強度の低い Si-Mn 鋼の場合であり、より高強度の鋼あるいは拘束力が高くなれば、P の許容量はより低い値になると考えられる。

溶着金属の靱性に対しては P の影響は顕著に現われ、0.07C - 0.5 Si - 1.2 Mn 鋼の場合 P を 0.03% より 0.010% に減少させることにより、衝撃値は 5 Kg-m/cm² 以上向上する。⁷⁾

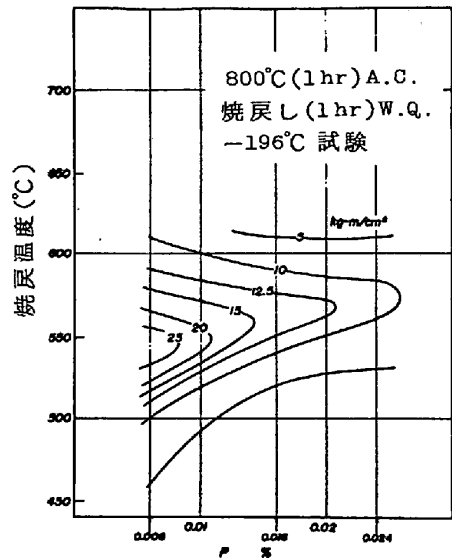


図 4 P 含有量および焼戻し温度と等衝撃値曲線

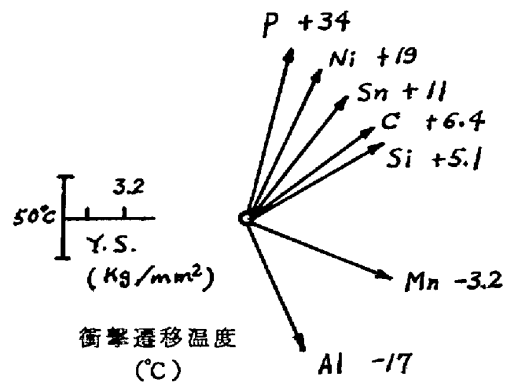


図 5 降伏強さおよび遷移温度におよぼす合金元素の影響

V 耐食性におよぼすPの影響

軟鋼および低合金鋼の用いられる環境は通常中性環境である。中性環境では、環境中に溶存する酸素の拡散により腐食が律速され、鋼の成分の影響は直接的には受けない。しかし、鋼表面に生成する腐食生成物に影響を与え、鋼中の成分が耐食性に影響することが多い。もつとも典型的な例の一つは、耐食性におよぼすPの効果であろう。この場合はPは有益な元素として働き、鋼の耐食性を改善する。耐食性に効果のある緻密な非晶質さび層を鋼表面に生成するのに役立つと考えられている。⁸⁾

pH 4以下の酸性環境になると、表面に生成した腐食生成物（オキシ水酸化鉄等）は溶解するようになり、鋼は直接水溶液に接し、水素発生を伴う腐食反応をおこす。このようになると鋼中の合金元素が直接的に影響をおよぼす。M. Stern⁹⁾によれば、0.005% Cを含む鋼中に0.02% Pを添加すると、0.1Mのクエン酸（pH = 2.06）中の腐食速度は約6倍になり、また4% NaCl + HCl（pH = 1）中のそれは約35倍になる。Pは水素過電圧を下げ、更にアノード分極を小さくし、腐食速度を増すと考えられている。

上述のようにPは酸性環境中では鋼の耐食性に悪影響を与えるが、軟鋼を酸性環境で用いることは稀であり、実用的には鋼の耐食性に対するPの影響はあまり考慮しなくて良いと思われる。しかしステンレス鋼のように、酸性環境での使用を考える合金鋼においてはPは低いほどよい。図7¹⁰⁾はその一例であり、粒間腐食敏感性が0.01%以上のPにより急激に増すことを示している。

VI 応力腐食割れ(SCC)におよぼすPの影響

応力腐食割れにおよぼすPの悪影響については、オーステナイトステンレス鋼の場合とくに顕著で研究報告も多い。ここではオーステナイトステンレス鋼に関してその影響を述べる。

オーステナイトステンレス鋼の耐応力腐食割れ性はP, N, O等の不純物により著しく損われる。図8¹¹⁾は20Cr-20Niステンレス鋼のMgCl₂中の応力腐食割れ時間におよぼすPの影響を示したものである。Pが0.01%以下で耐応力腐食割れ性が非常に向上するのがわかる。Pの悪影響は他の有害元素とくにNと共存する場合更に大きくあらわれる。¹²⁾

MgCl₂中の応力腐食割れは通常粒内割れである。この場合のPの悪影響の機構は次のように考えられている。^{13), 14)} P(N)が含有されると、積層欠陥エネルギーを減少し、交叉滑りをおこし難くし、転位配列はプラナーになる。そのため粗大滑りとなり、その部分にP, N等が偏析し、腐食に対し活性になり応力腐食割れをおこす。また最近では、割れ先端における腐食反応にPがどのように作用するかという観点からの研究も進められている。¹⁵⁾

軽水炉のような高温高圧水の環境でおこるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れは粒界割れである。粒界割れは、Cr炭化物の粒界生成によるCr欠乏領域の生成に起因すると考えられてきたが、たんにCを減少させたり炭化物生成元素Nb, Tiを添加したのみでは粒界割れを防ぐことができず、不純物の影響も大きいことがわかってきた。図9¹⁶⁾はWick試験による粒界応力腐食割れ性に対する不純物の影響を示したものである。MSR処理¹⁷⁾により不純物除去をした304ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は大幅に改善されている。この場合MSR処理によりP, S, N, O等が同時に除去されるので、改善効果をPの除去のみに帰すことはできないが、その結果が大きいと考えている。Clイオンを含む高温高圧水中でもMSR処理による耐応力腐食割れ効果が認められている。不純物とくにPの粒界偏析挙動と粒界応力腐食割れの解明が今後必要と思われる。

VII 総括

鋼材の各種性質に与えるPの影響について述べ、鋼材の性能向上のためには脱磷が必要であることを示唆した。

ここではPの影響の大きな焼戻し脆性、引張り強度、延性、溶接性、耐食性、応力腐食割れ性について最近の研究を紹介しつつ概説したが、以上の他、クリーブ靱性に与える効果等重要な問題もあるが割愛した。製鋼的にはどの程度までPを下げれば実用上さしつかえないかが重要な点となるであろう。オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れに対しては約50 ppmがその目標となるが、鋼材の使われ方により、どの特

性をもつとも重要かで、脱磷の要求も異なる。また脱磷に要するコストとの兼ね合いも考慮する必要がある。現在各特性に対してそれぞれ脱磷の限度を定量的に示すことは難しいと思われ、今後製鋼研究者と材質研究者のより一層の協力の下に一つ一つ問題を解決していくことが必要である。最近発達してきたAES, IMA, ESCAなどの界表面分析技術を活用して、Pの鋼中偏析状態を基本的、定量的に促え、材質との関係を明確にし、Pの悪影響の機構をはつきりさせることも今後の課題である。(* AES:オージェ電子分光法. IMA:イオン分析法, ESCA:光電子分光法)

文献

- 1) 長島：鋼の焼もどし脆性に関する研究，日本鉄鋼協会材料研究委員会報告，(昭50.4)。
- 2) R. Bruscatto ; ASME Pub., 71-Pet-19 (1971)。
- 3) H. L. Marcus, L. H. Hackett, Jr., P. W. Palmberg ; Temper Embrittlement of Alloy steels, ASTM, STP 499 (1972) P.90。
- 4) 青木, 大岡, 三村, 矢野, 添田, 脇田, 小沢, 岡村：八幡製鉄(株)東京研究所研究報告，(昭44.6)。
- 5) F. B. Pickering ; 鋼の強靱性, Kyoto Conf., Climax Moly. Co., (1971), P.9。
- 6) 新日鉄社内(八幡技術研究所)資料。
- 7) K. Born : Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), 225。
- 8) 岡田, 細井, 湯川, 内藤：鉄と鋼, 55 (1969), 355。
- 9) M. Stern ; J. Electrochem. Soc., 102 (1955), 663。
- 10) J. S. Armijo ; Corr., 24 (1968)。
- 11) 岡田, 細井, 阿部：八幡製鉄(株)東京研究所研究報告，(昭45.3)。
- 12) 小若, 富士川：日金誌, 34 (1970), 1047。
- 13) P. R. Swann ; Proc. 2nd, Int. Cong. Met. Corr., (1963), P.188。
- 14) P. R. Swann, H. W. Pickering ; ibid., P.200。
- 15) 岡田, 村田：日本金属学会シンポジウム, 「応力腐食割れ先端で何がおきているか」, (1974), P.25。
- 16) 岡田, 細井, 阿部, 山本, 中山, 大野：鉄と鋼, 61 (1975), S299。
- 17) 中村, 徳光, 原島, 瀬川：ibid., S137。

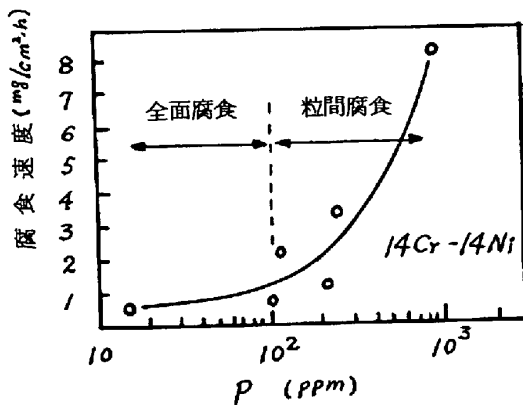


図7 粒間腐食におよぼすPの影響

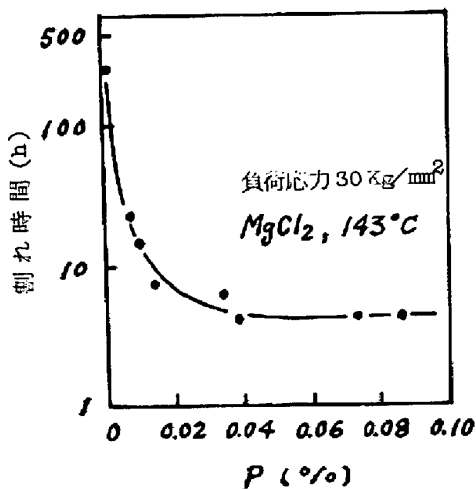
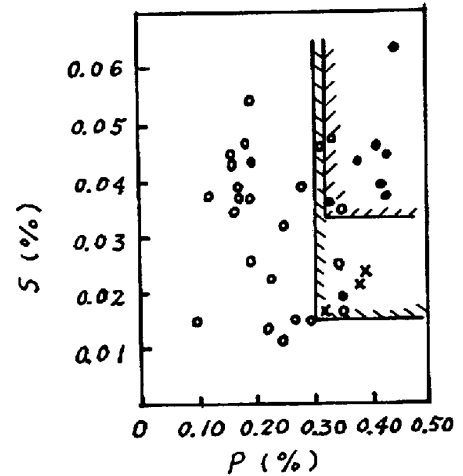


図8 応力腐食割れにおよぼすPの影響



- 10%以上の割れ
- × 10%以下の割れ
- 割れなし

図6 Si-Mn鋼の溶接割れ性におよぼすP, Sの影響

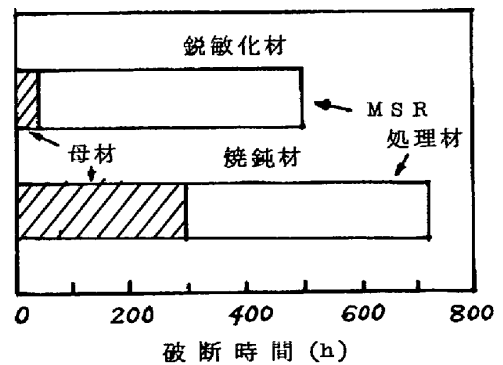


図9 MSR処理効果(ウィックテスト)