

© 1986 ISIJ

材料研究委員会報告

## 鋼材の破壊靱性に対する高純化の影響



大橋 延夫\*

## Effects of Purification on Fracture Toughness of Steels

Nobuo OHASHI

## 1. 結 言

材料研究委員会は昭和 45 年 11 月に発足し、「焼もどし脆性」<sup>1)</sup>と「焼入性評価方法」<sup>2)3)</sup>を主題としてそれぞれ約 5 年の研究期間を費やし実施されてきたが、これらに引きつづき昭和 55 年以降は「鋼材の破壊靱性に対する高純化の影響」を主題として約 5 年間の研究活動を展開して昭和 60 年に終了した。参加メンバーは川崎製鉄、神戸製鋼所、新日本製鉄、住友金属工業、大同特殊鋼、日本鋼管、日本製鋼所、三菱製鋼 (50 音順) の 8 社で、事務局は日本鉄鋼協会におかれた。本報告はその研究成果の概要を述べたもので、詳細については概に昭和 60 年 11 月に日本鉄鋼協会から報告書<sup>4)</sup>が刊行されている。

今回の共同研究を進めるにあたっては、破壊靱性に及ぼす鋼材の冶金学的因子、たとえば不純物元素、結晶粒界、組織、析出物などの影響をできるだけ材料学的観点から研究して行くこと、とくにわが国鋼材の特徴である「高純化」の影響を共通課題とし、近年急速に発展しつつある種々の現場製造設備の改良に伴う工程条件変化の影響も研究対象とすることにした。また靱性の評価にあたっては最近の破壊力学的手法の成果を考慮して、その材料学的な意味を追求すべく心掛けた。

これらの共通テーマを具体化するにあたり、対象とする鋼材および研究方法についてはとくに一定共通なものとはせず、委員各社の個別の事情を勘案して自由に選択することとした。その結果対象鋼材としては、普通鋼や低合金鋼を中心とする「構造用鋼」から中炭素鋼や鍛鋼などの「機械構造用鋼」の広い範囲にわたった。また高純化の対象元素としては主として S、P および N の影響がとり上げられ、これらが組織や粒界での存在形態の変化を通じてどのように靱性と関係するかが研究された。さらに実際の鋼材製造にあたって、現場的には連铸スラブに生ずる凝固偏析やいわゆる直送圧延による凝固組織の無変態圧延、加工熱処理における組織変化などの影響が前述の高純化と関係付けて研究された。

これらの研究成果の概要を作製するにあたり、個別の報告書において種々の観点から共通して取り上げられている現象に着目して取りまとめることとし、個別の報告書の相互関係についても明らかにすることを試みた。これらの現象は 1) 高純化の効果、2) 高純度鋼の製造プロセスと破壊靱性の関係、3) 破壊靱性の評価法の問題点、の三つに分類され以下にその分類に従って概要を述べる。

## 2. 実験方法

供試鋼はメンバー各社で自由に作製して用いたもので、とくに共通試料などは準備していない。供試鋼の種類が相当数にのぼるので、Table 1 には各メンバーが担当した供試鋼のうち本報告中で直接実験結果を引用して説明した分の鋼種、化学成分および担当研究機関のみを示した。実際にはここにあげた鋼以外にも多くの小型実験溶解材および工場材を用いて実験が行われており、それらについては別途刊行されている報告書<sup>4)</sup>に示されている。

実験方法のうち破壊靱性の評価方法などについては多岐にわたるので、以下実験結果の概要を述べる際に簡単に触れる。

## 3. 高純化の効果

## 3.1 S の影響

本報告で取り扱う S の影響はいずれも MnS の作用として現れるもので、これらは (1) 延性破壊、(2) 脆性破壊、(3) 微視組織に対する影響に分けられる。

## 3.1.1 延性破壊

S の低減により、伸び、絞り、シャルピー上部棚エネルギーなどの延性破壊特性の向上が見られることは旧知の現象であるが、これらの効果とともに今回の共同研究では延性破壊に対する抵抗をき裂の発生と伝播に対する寄与に分離し、それぞれ限界 J-積分値、 $J_{1c}$ 、および  $dJ/da$  ( $a$  はき裂長) によつて把握し破壊力学に基づいた定量的な評価を試みている。 $dJ/da$  は  $T_{mat} = E/\sigma_f^2$ 。

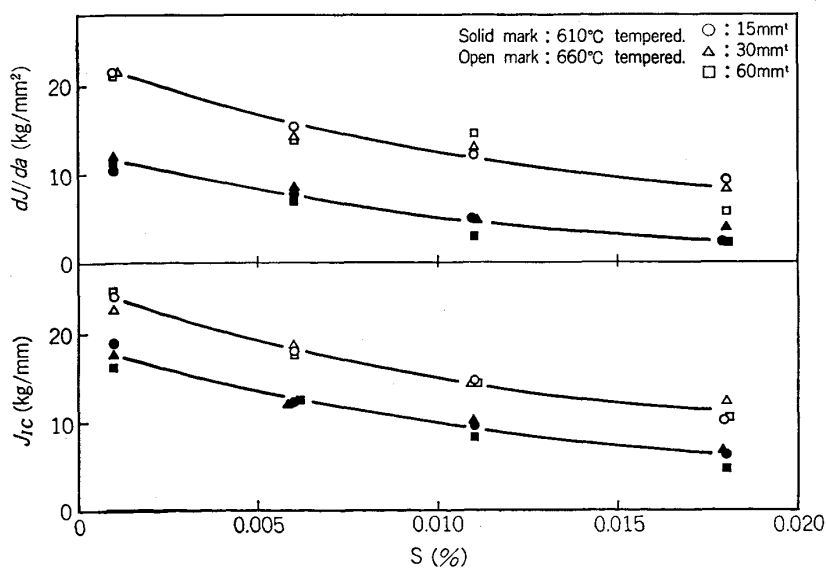
昭和 60 年 12 月 2 日受付 (Received Dec. 2, 1985)

\* 元本会材料研究委員会委員長 川崎製鉄(株)技術研究本部取締役副本部長 工博 (Technical Research Division, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

Table 1. Chemical composition of the steels referred to in this report and laboratories where the researches were conducted. Ordered as they appear in this report.

	Steels	Chemical Composition (wt%)												Laboratories	Ref.			
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Mb	V	B	N			Ti		
1	3.5%NiCrMoV Steel for steam turbine rotor	0.25	0.01	0.28	0.005	0.001~0.018	3.91	1.78	0.45			0.12					Japan Steel Work	6)
2	9% Ni (ASTM A553 cl. 1)	0.053	0.26	0.62	0.001~0.013	0.0009	9.3										Kawasaki Steel	7)
3	Al-killed steel for low temperature use	0.08	0.25	1.50	0.013	0.0006~0.0208								0.0025			Nippon Kokan	8)
4	Si-Mn steel for welded structure	0.07	0.20	1.29	0.004	0.001~0.03								0.0015~0.0076			Nippon Steel	10)
5	JIS SCr 420 (Simulation-case-hardened)	0.80	0.26	0.71	0.003~0.028	0.001		0.98						0.009			Daido Steel	11)
6	JIS SCM 420	0.21	0.26	0.71	0.003~0.031	0.001		0.99	0.20					0.013			Daido Steel	11)
7	JIS SNCM 439	0.38	0.25	0.74	0.004~0.014	0.005~0.012	1.48	0.83	0.20								Mitsubishi Steel Work	12)
8	JIS SCr 430	0.32	0.25	0.72	0.002~0.027	0.009		1.0				0.0015*	0.0048	0.020			Kobe Steel	13)
9	JIS SCr 435	0.36	0.25	0.73	0.001~0.031	0.001~0.006		1.05	0.20					0.013			Sumitomo Metal Ind.	15)
10	3%Cr (direct-quenched)	0.25	0.25	0.06	0.001~0.033	0.001~0.006		3.0									Sumitomo Metal Ind.	15)
11	Nb added 3%Cr (direct-quenched)	0.20	0.02~0.24	0.06~0.79	0.002~0.021	0.005		3.0		0.05				0.006			Sumitomo Metal Ind.	15)
12	HT-60 grade (direct-quenched)	0.15	0.25	1.50										0.003~0.012			Sumitomo Metal Ind.	16)
13	X 60 grade	0.01~0.08		0.75~1.50	0.003~0.02												Sumitomo Metal Ind.	18)
14	Medium C (JIS SCr 430 type)	0.33	0.25	0.72	0.002~0.027	0.009		1.0							0.020		Kobe Steel	19)

\* B added steel only

Fig. 1. Effect of S content on  $J_{IC}$  and  $dJ/da$  of 3.5%NiCrMoV steels which were quenched from 900°C after forging and homogenized and tempered. The tensile strengths after tempering at 610°C and 660°C were 104 kgf/mm<sup>2</sup> and 86 kgf/mm<sup>2</sup>, respectively<sup>6)</sup>.

$dJ/da$  ( $E$ : Young 率,  $\sigma_f$ : 流動応力) によつて表される Tearing Modulus に比例することから延性き裂の伝播抵抗に対応する<sup>6)</sup>. Fig. 1 に 3.5%NiCrMoV 鋼の  $J_{IC}$  および  $dJ/da$  と S 量の関係を示す<sup>6)</sup>.  $J_{IC}$  の測定は除荷コンプライアンス法により R 曲線を求め、鈍化曲線との交点における J-積分の値をとり、 $dJ/da$  は R 曲線の勾配から求めた. 引張強さは 610°C および 660°C 焼もどしでそれぞれ 104 kgf/mm<sup>2</sup> および 86 kgf/mm<sup>2</sup> であつたが、 $J_{IC}$  および  $dJ/da$  は S 量が同一の場合には低強度ほど大きく、また同一強度ではいずれも S 量の低減によつて増大した. なお強度が同一であつても共存する酸化物系介在物量が異なる場合にはこれらのパラメーターと S 量の間の一義的な関係が成立しなくなるが、この場合にも S 量のかわりに MnS と酸化物系介在物を合わせた介在物面積率に対応する全清浄度をとると、一対一の対応が成立することが見出された. このことは延性破壊に対する寄与が介在物面積率のみによつて決まり形状には直接依存しないことを示唆しており、後述する脆性破壊に対する寄与とは異なつている.

同様の結果は 9%Ni 鋼においても得られており<sup>7)</sup>,  $J_{IC}$  および  $dJ/da$  は S の低減に伴つて増大した. S の低減により延性破壊に対する抵抗が増大する原因としては、MnS の寸法の減少に伴つてひずみ集中係数が減少し、ディンプル形成の素過程である MnS の破壊や母相からの離に要する応力が増大することによると考えられる.

### 3.1.2 脆性破壊

S 低減による脆性破壊感受性低下の明瞭な効果はこれまで認められていない. これは MnS が破壊発生の起点となつて脆化を促進する一方、比較的応力低力でそれ自身の破壊や母相からの離が発生し、き裂先端における三軸応力の緩和により脆化を抑制する効果があるためと考えられている. しかし今回の共同研究では、3.5%Ni-

CrMoV 鋼<sup>6)</sup> および低温用アルミキルド鋼制御圧延材の Z 方向特性<sup>8)</sup> において、脆性破壊に対する抵抗が S の低減により改善されることが明らかにされた.

Fig. 2 に 3.5%NiCrMoV 鋼の破面遷移温度、 $vT_s$ 、および上部棚領域におけるシャルピー衝撃値、 $I_{2VUS}$ 、と S 量の関係を示す. 供試鋼は Fig. 1 に示したのと同じである.  $vT_s$  に着目すると、同一 S 量では低強度の方が低温側となり、また同一強度の場合には  $S \leq 0.01\%$  では S の低減に伴つて低下し  $S > 0.01\%$  では S 量依存が顕著でなくなる.  $vT_s$  の S 量に対する関係は強度レベルによつて変化せず図ではほぼ平行な 2 曲線で表された. S の低減により  $vT_s$  が低下する原因としては脆性破壊発生の起点となる MnS 濃度の減少が考えられる. 上部棚における衝撃値は延性破壊に対する抵抗に対応し、低強度ほど大きくまた S 低減により増大した.

制御圧延材の場合には圧延異方性の影響が顕著であり、L、T 方向では低 S 域において S の増大により靱性が改善された. これはセパレーションの発生によりき裂先端の三軸応力が緩和されたためと考えられ、焼準材ではこのような効果は見られなかつた. 一方 Z 方向の場合 S の低減により靱性が改善され、この傾向は強い制御圧延を受けた場合、より顕著に認められた. Fig. 3 は Z 方向の限界 COD 値が 0.1 mm となる温度、 $T_{\delta_c} = 0.1$ 、と S 量の関係を種々の強さの制御圧延を受けた鋼材および焼準材について示したもので、 $T_{\delta_c} = 0.1$  の S 量低減による降下は 720°C 仕上圧延という強い制御圧延条件の場合もつとも顕著であつたが、 $\gamma$  域圧延材や焼準材においても S 低減に伴つて降下した. 同一 S 量で比較した場合、 $T_{\delta_c} = 0.1$  は圧延仕上げ温度が低く制御圧延の条件が強いほど高温となり靱性が劣化する傾向を示した. これらの結果は Z 方向の場合 MnS の形状が脆性破壊発生特性に大きく影響することを示しており、この傾向は (100)〈011〉 圧延集合組織の寄与を考慮しても変わらない.

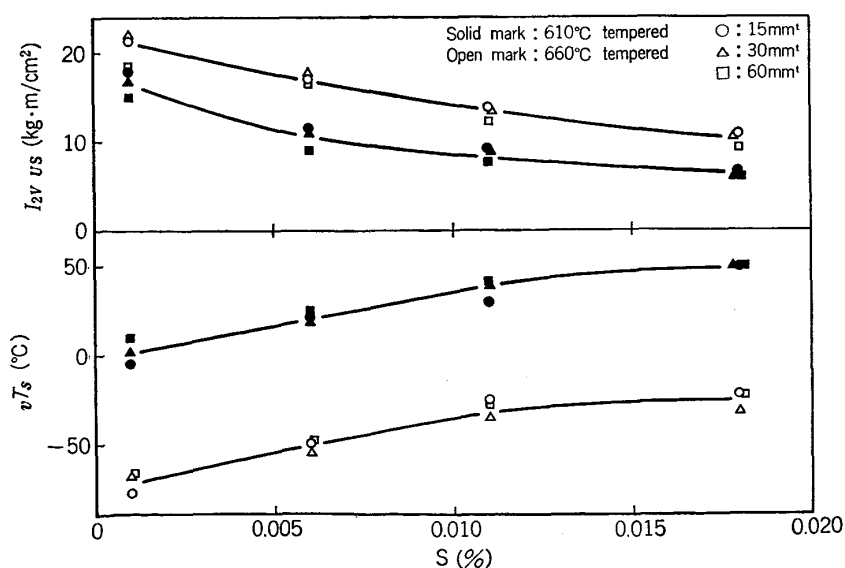


Fig. 2. Effect of S content on the Charpy absorption energy at the upper shelf temperature region ( $I_{2VUS}$ ) and the fracture appearance transition temperature ( $vT_s$ ) of 3.5%NiCrMoV steels. The same steels as in Fig. 1<sup>6)</sup>.

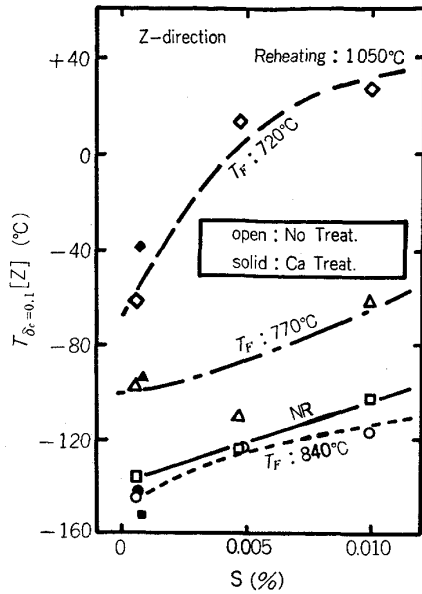


Fig. 3. Effect of S content on  $T_{\delta_c=0.1}$  in the Z-direction of the Al-killed control-rolled steels for low temperature use. TF: Finish rolling temperature, NR: normalized steels<sup>8)</sup>.

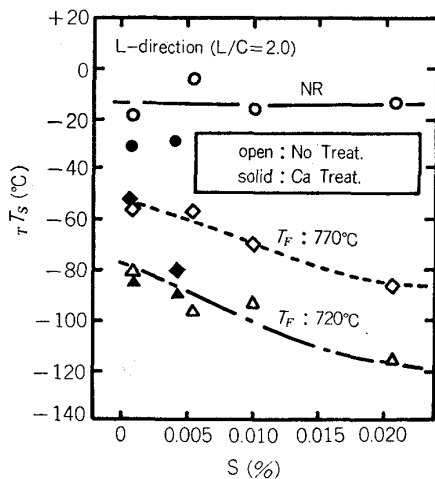


Fig. 4. Effect of S content on  $\tau T_S$  in the L-direction of Al-killed control-rolled steels for low temperature use. The same steels as in Fig. 3<sup>8)</sup>.

なお Ca 添加の効果は 0.0007% S 鋼では認められなかつた。

このように脆性破壊特性に対する S の影響は、S 濃度や特定の方向などのある組合せ条件が満たされた場合のみ観察され、常にその効果が発現するわけではないが、現状では発現の一般的条件は明らかにされておらず、今後の研究課題として残されている。

これまで述べてきた特性のうち COD は脆性破壊の発生特性を表すものであり、 $\tau T_S$  も  $T_{\delta_c=0.1}$  との相関やディープ・ノッチ試験との対応<sup>9)</sup> などにより脆性破壊発生特性との関連が強いことから、伝播停止特性については別途検討が必要となる。

このため制御圧延材については、TIG 溶接による脆

化ビード付シャルピー衝撃試験で得られた破面遷移温度、 $\tau T_S$ 、によって脆性破壊伝播停止特性の評価が行われ、Fig. 4 に示したように L 方向の  $\tau T_S$  は S の低減によって Z 方向の  $T_{\delta_c=0.1}$  の場合とは逆にかえって上昇した<sup>8)</sup>。一方焼準材の場合には  $\tau T_S$  は S 量に依存しない。この相違は、制御圧延材では S の低減によるセパレーション数の減少によって  $\tau T_S$  が上昇するが、焼準材ではセパレーションが発生しないために S 量依存を示さないことによると考えられる。

9%Ni 鋼の混成 Esso 試験において、突入脆性き裂の停止距離は S 濃度の低減とともに減少した。これは突入部で脆性き裂の周辺に存在する延性き裂 (Shear Lip) の伝播抵抗 ( $dJ/da$ ) が S の低減により増大することによると考えられる。

これらの結果は、セパレーションや Shear Lip の作用を介してではあるが、S が脆性破壊の発生のみでなくその伝播停止特性にも影響することを示している。

### 3.1.3 微視組織効果

以上に述べた例はいずれも MnS が破壊発生の起点となる直接的な効果を示しているが、MnS の効果としてはこのほかに微視組織の変化を通じて間接的に靱性に影響を与える場合がある。Fig. 5 は溶接再現熱サイクルを付加した Si-Mn 鋼の  $T_{\delta_c=0.1}$  と S 量の関係を示しており、S 量増大に伴い  $T_{\delta_c=0.1}$  が上昇している<sup>10)</sup>。その原因としては、微視組織の観察結果などから、溶接再現熱サイクルの付加により MnS が再固溶後  $\gamma$  粒界に再析出してフェライト形成の核となる

$\Delta t$	P T	1400°C × 0s	1400°C × 30s
10s		○	●
96s		□	■

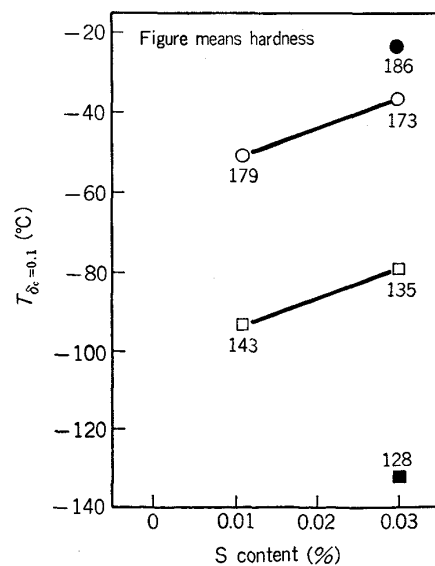


Fig. 5. Effect of S content on  $T_{\delta_c=0.1}$  of the simulation-heat-affected zone of Si-Mn steels<sup>10)</sup>.

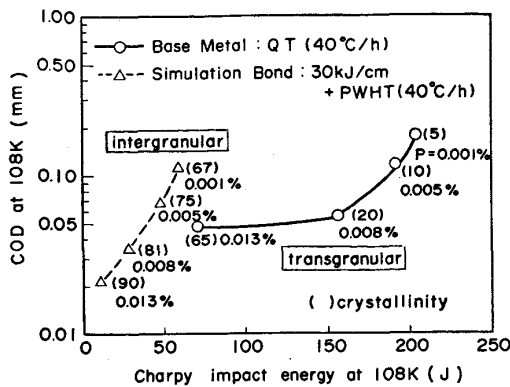


Fig. 6. Correlation between the critical COD and the Charpy absorption energy of both the matrix and the simulation bond of 9%Ni steels at  $-165^{\circ}\text{C}$  (108K). The fracture mode of the matrix was cleavage and that of the simulation bond was intergranular<sup>7)</sup>.

ことから、S濃度の増大に伴って粒界フェライトの体積率が増大し、その結果硬度および靱性の低下がもたらされたことが考えられる。

### 3.2 Pの影響

Pの影響としては本報告で取り上げる例は主に $\gamma$ 結晶粒界に偏析して粒界破壊を促進する作用によるもので、高温焼もどし脆性型と低温(マルテンサイト)焼もどし脆性型とに分けられる。

高温焼もどし脆性型の例は、9%Ni鋼の母材および溶接部に見られた<sup>7)</sup>。母材、溶接部とも焼もどし時または溶接後熱処理(PWHT)後の冷却速度を炉冷などにより遅くした場合、P量の増大に伴ってシャルピー吸収エネルギーおよびCOD値が減少した。Fig. 6はQT後またはPWHT後に $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で徐冷した9%Ni鋼母材および溶接熱影響部の $-165^{\circ}\text{C}$  (108K)における限界COD値とシャルピー吸収エネルギーの関係を示す。P量増大に伴う靱性劣化の他に、粒界破壊またはへき開破壊という破壊モードの相違によつてCODとシャルピー吸収エネルギーの関係に差を生じていることがわかる。これは後述するシャルピーとCOD試験結果の対応の不一致を示す一例でもある。破壊モードの差が生じた原因としては、溶接部における $\gamma$ 粒の粗大化による粒界破壊感受性の増大が考えられる。

低温焼もどし型に属する例としては、JIS SCr 420鋼<sup>11)</sup>、SCr 430鋼<sup>13)</sup>、SCr 435鋼<sup>14)</sup>、SNCM 439鋼<sup>12)</sup>などについて調べられており、これらの鋼はいずれも $170^{\circ}\text{C}$ から $450^{\circ}\text{C}$ の低温焼もどしによる脆化を示した。これらの報告においてはPによる脆化に対するMo、B、Nb、Si、Mnなどの合金元素の影響や直接焼入法による脆化防止効果についても検討されている。

SCr 420鋼では肌焼鋼の浸炭層を模した0.8%Cの模擬浸炭材を溶製し、Pによる脆化に及ぼすMoの効果調べられた<sup>11)</sup>。Fig. 7はSCr 420鋼の模擬浸炭層に

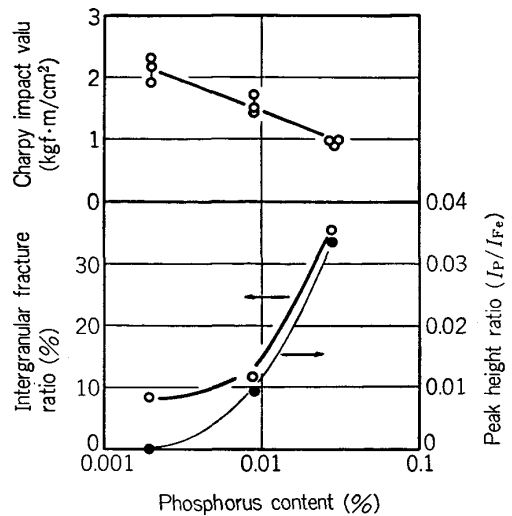


Fig. 7. Charpy impact value, fractional area of intercrystalline fracture appearance and grain boundary P concentration vs. P content in the matrix of simulation-case-hardened SCr 420 steels. Austenitized at  $925^{\circ}\text{C}$  and tempered at  $170^{\circ}\text{C}^{11)}$ .

におけるシャルピー衝撃値、粒界破面率およびオージェ分光分析による粒界P濃度とP含有量の関係を示す。この結果はP量増大によるシャルピー衝撃値の低下原因が、粒界P濃度が増大した結果粒界破面率が増加したためであることを示している。

模擬浸炭層に0.2%Moを添加することによりPによる脆化が軽減され、粒界破面率が低下し、衝撃値が増大することが判明した。しかしながらMoの添加により $\gamma$ 粒の微細化が生じていること、同一粒径で比較した場合Mo添加鋼の衝撃値がかえって低下する場合も見られること、Mo添加によつて粒界P濃度が変化していないことなどから、Moの効果は主に粒径の微細化を通じてのものと考えられ、偏析や粒界強度に対する直接の影響は確認されなかつた。

Fig. 8にSCM 420鋼(SCr 420鋼に0.2%Moを添加したもの)、表面浸炭したSCM 420鋼およびSCM 420鋼の浸炭層を模して0.8%Cとした模擬浸炭材の衝撃値とP量の関係を示す。この結果は肌焼鋼の靱性が0.5mm厚程度しか無い浸炭層の靱性の変化を鋭敏に反映している点で注目され、この鋼の靱性が主として破壊の発生エネルギーによつて支配されていることを示唆している。

SNCM 439鋼においては、Pによる脆化が計装化シャルピー法による試験で検討され、最大荷重に到達するまでに吸収されたエネルギー(発生エネルギー)と、その後に吸収されたエネルギー(伝播エネルギー)との分離評価が試みられた<sup>12)</sup>。本供試鋼では、 $300^{\circ}\text{C}$ 以下の焼もどしの場合Pによる脆化は主にき裂発生エネルギーの変化を通じて現れ、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上の焼もどしでは逆に伝播エネルギーの変化を通じて現れる傾向が観察された。

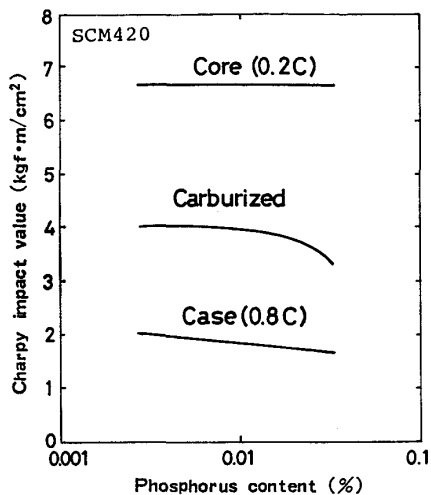
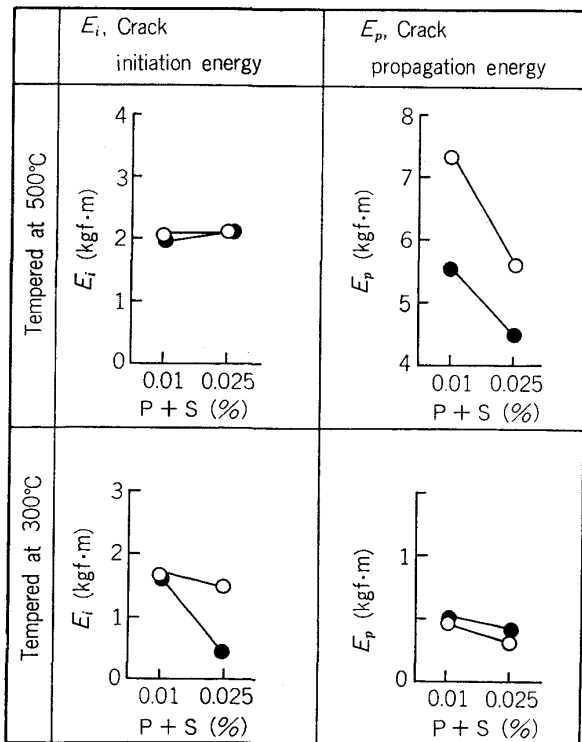


Fig. 8. Effect of P content on the Charpy impact value in plain, simulation-case-hardened and case-hardened SCM 420 steels. Chemical composition of simulation-case-hardened SCM 420 steels are similar to SCM 420 but C content is 0.80% instead of 0.21%<sup>12)</sup>.



● : Austenitized at 850°C  
○ : Austenitized at 1100°C

Fig. 9 Effect of the impurity content on both the crack initiation energy and the crack propagation energy discriminated by using an instrumented Charpy impact testing on SNCM 439 steels which were austenitized at 850°C (solid mark) or 1100°C (open mark), quenched from 850°C and tempered at 300°C and 500°C<sup>12)</sup>.

Fig. 9 に 1 例として 300°C および 500°C 焼もどしを行つた SNCM 439 鋼のき裂の発生および伝播エネルギー

と P+S の関係を示す。

前述の肌焼鋼が 170°C という低温焼もどしであることを考慮すると、P による脆化が発生エネルギーの低下を通じて現れているという結果はここで観察された傾向と一致するものである。しかし SNCM 439 鋼において 600°C 焼もどしではこの傾向が逆転する現象も見られ、発生と伝播エネルギーの特徴ある挙動については現象面とそれを支配するメカニズムの両面から今後さらに究明して行く必要がある。これらの結果は、このような研究方法が高強度鋼の P による脆化が生じている場合の破壊現象を解明する上で有効であることを示唆している。

SCr 430 鋼においては、P による脆化が B によつて抑制されることが明らかにされた<sup>13)</sup>。850°C または 1100°C から焼入れ後 200°C から 500°C で焼もどしを行つた場合、シャルピー衝撃値は 350°C 焼もどしで極小値を示し、その値は P 量の増大とともに低下した。0.0015% B を添加した場合、0.013% P 鋼および 0.027% P 鋼の極小衝撃値は B 無添加の 0.002% P 鋼および 0.013% P 鋼の場合と同程度となり、B による脆化の抑制が観察された。

Photo. 1 に 1100°C より焼入れ 350°C 焼もどしした、P 量の異なる B 添加および B 無添加供試鋼のシャルピー試験片破面の走査電顕写真を示す。B 無添加の場合 P の減少に伴つて破面形態は粒界破壊から擬へき開およびディンプル破壊へと移行し、粒界破面率が減少している。B 添加鋼においても P の減少に伴つて粒界破面率は減少し 0.002% P の (f) では全面ディンプルの延性破面であつた。同一 P 量の B 無添加鋼と比較すると、いずれの P 量でも粒界破面率が少なく延性破面の占める比率が高い。これらの結果から衝撃値の大小が粒界破面率と対応することがわかる。なお低温焼もどし脆性が消滅する 500°C 焼もどしでは B 添加による靱性の改善は認められなかつた。

Fig. 10 は B 添加および無添加鋼のオージェ分光分析による粒界 P 濃度と P 含有量の関係を示す。同一 P 量の場合、B 添加鋼の粒界 P 濃度は B 無添加鋼の 1/2 以下に減少しており、B による脆化抑制が P の粒界偏析の阻止によることを示している。粒界 P 濃度は焼入れのまま 350°C 焼もどしで差が無く、このことは偏析が焼入れ加熱時にすでに生じていたことを示す。粒界 P 濃度と温度の関係から McLEAN の平衡偏析式<sup>14)</sup>を用いて求めた P の粒界偏析エンタルピーは、B 添加により約 30% 低下した。これらの結果から B による P の偏析抑制機構としては、拡散速度の大きい B が P に先行して粒界に偏析し、粒界ひずみを緩和することにより P の偏析によるエンタルピー利得を低下させることによると考えられる。

低温焼もどし脆性型の脆化が直接焼入れによつて緩和されることが SCr 435 鋼による実験結果で示されている<sup>15)</sup>。870°C から直接焼入れ (DQ) または再加熱焼入

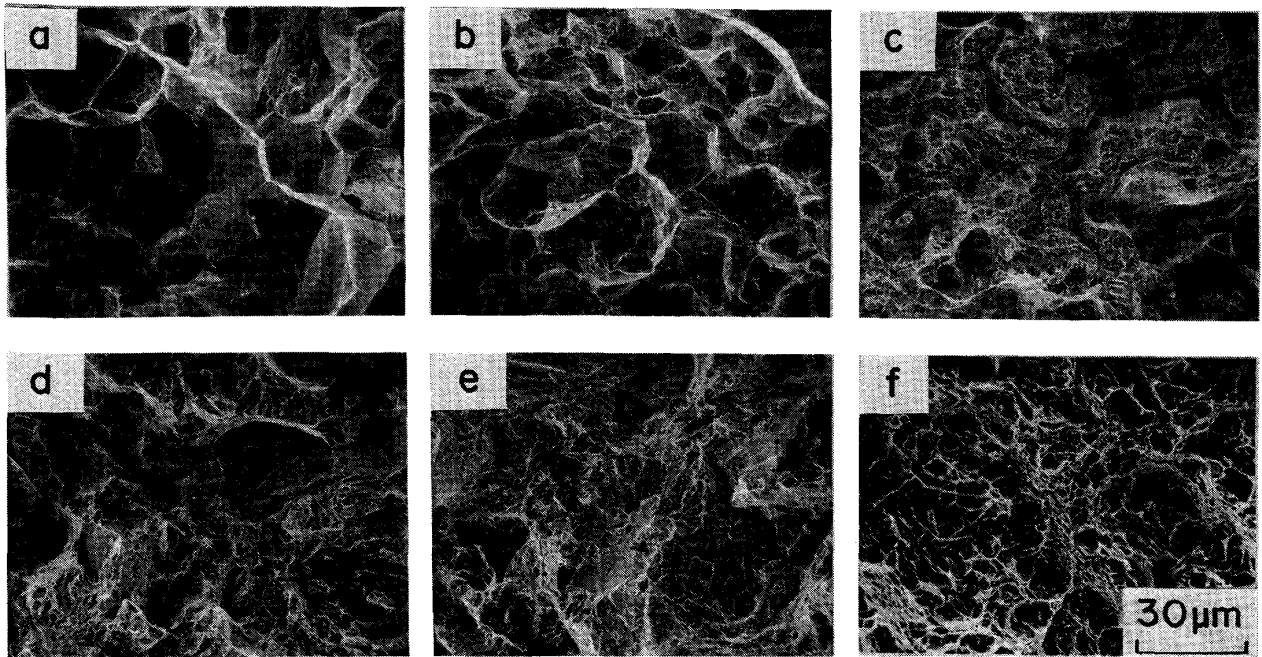


Photo. 1. Scanning electron-micrograph of Charpy fracture surface in SCr 430 steel, quenched from 1100°C and tempered at 350°C<sup>(13)</sup>. a: 0.027%P, a: 0.013%P, c: 0.002%P, d: 0.027%P+0.0015%B, e: 0.013%P+0.0015%B, f: 0.002%P+0.0015%B

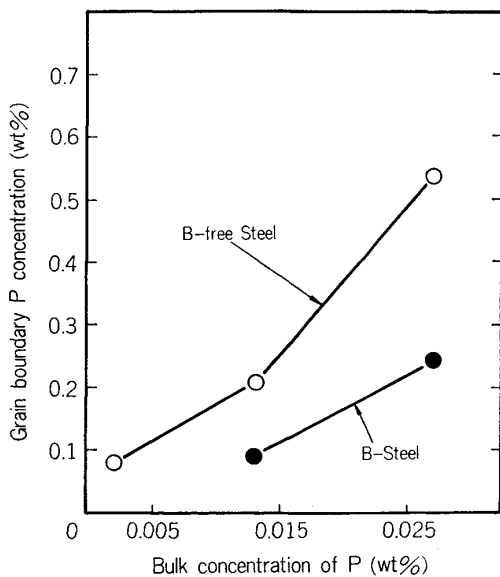


Fig. 10. Effect of B content on the grain boundary segregation of P in SCr 430 steels quenched from 1100°C and tempered at 350°C<sup>(13)</sup>.

れ (RQ) 後 200°C から 500°C で焼もどした場合、破壊靱性値  $K_{IC}$  が低下しはじめる P 量は DQ および RQ の場合にそれぞれ 0.03% および 0.01% 以上となり、直接焼入鋼の P による脆化感受性が再加熱焼入鋼に比較して低下することが示された。

P による脆化を促進する Mn を Cr で置換した 3% Cr 鋼を 925°C から DQ または RQ 後 200°C から

500°C で焼もどした場合、Fig. 11 に示したように RQ 材の靱性は DQ 材と比較して焼もどし温度や P 量にかかわらず非常に低い値を示した。靱性の差が生じる原因としては、DQ 材と RQ 材で  $\gamma$  粒径に差が無いこと、いずれも完全焼入組織を示し焼入性に差が認められないこと、焼入れのままの状態からすでに靱性の相違が認められること、焼もどし挙動の相違に起因するものでは無いことなどから、粒界偏析挙動の違いによることが考えられる。

微視組織上の相違を観察すると RQ 材ではオーステナイトの再結晶が完了しており等方的で直線的な結晶粒界を示すのに対し、DQ 材では再結晶が未完了で伸長した結晶粒界を示しており、このような粒界形状の相違が粒界偏析の多少に影響を与えていることが考えられる。

P の粒界偏析に鋭敏な特性である  $K_{Isc}$  に及ぼす合金元素の影響については 3%Cr 鋼を用いて調べた<sup>(15)</sup>。Fig. 12 に 900°C から直接焼入れし 400°C で焼もどした 3%Cr 鋼の  $K_{Isc}$  と合金成分の関係を示す。 $K_{Isc}$  の測定は定みずみ型くさび挿入試験片を用いて 55°C の温水中で行った。合金成分の影響としては P のほかに P の偏析を促進するとされている Si, Mn を変化させ、その効果を表すため亀田によるパラメーター  $Mn+0.5Si+P+Si^{(16)}$  に対してプロットしている。このパラメーターが 0.2% 以下になると  $K_{Isc}$  が改善されることがわかる。これらの鋼の耐  $K_{Isc}$  特性は Nb の添加によっても改善されているが、この原因として焼もどし時の P の拡散を Nb が遅滞させる効果のほか、Nb 添加により焼

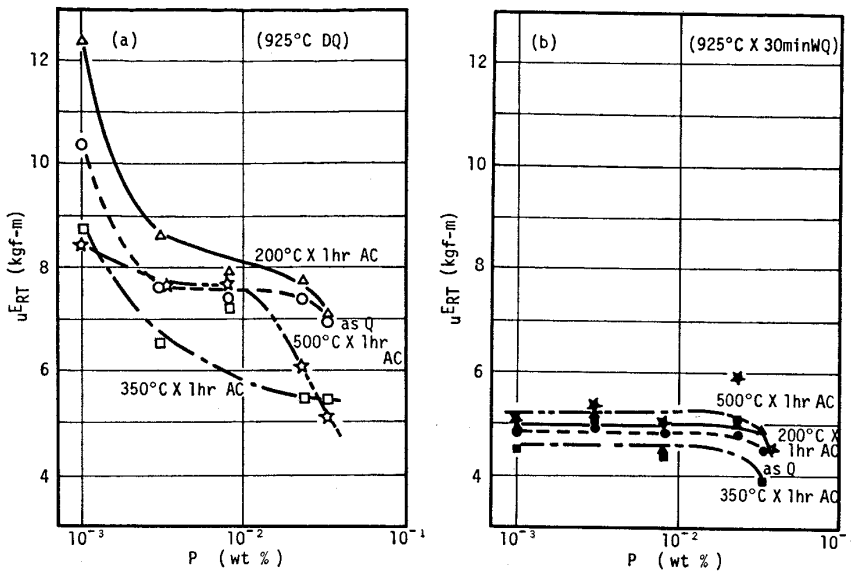


Fig. 11. Effect of P content on the Charpy impact value of (a) direct-quenched and (b) reheat-quenched 3%Cr steels. Quenching and tempering temperatures are shown in the figure<sup>15)</sup>.

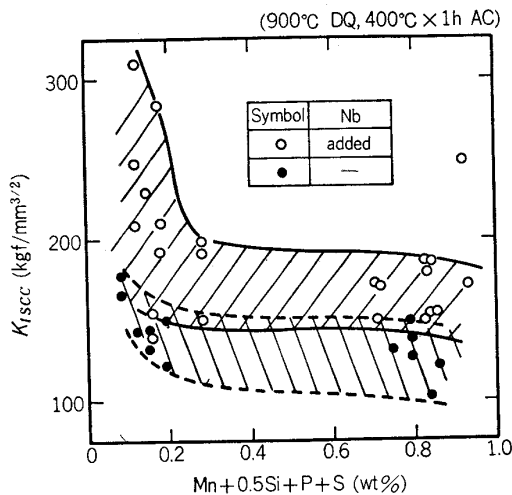


Fig. 12. Effect of alloying elements on  $K_{ISCC}$  of direct-quenched 3%Cr steels<sup>15)</sup>.

入時の組織が未再結晶  $\gamma$  となることにより P の偏析が抑制されることが考えられる。DQ 材の  $\gamma$  粒界の性質に関するこれらの推論の裏付けは今後の課題として残されている。

### 3.3 N の影響

N の影響としては単独 N の効果, TiN, VN などの窒化物による効果, BN など窒化物形成による N の固定の効果およびこれらが複合した効果が考えられる。

単独 N の効果は Al, Ti, B などの窒化物形成元素を含まない Si-Mn 鋼の溶接熱影響部において認められた<sup>9)</sup>。Fig. 13 に 1400°C に加熱後 800°C から 500°C に冷却する時間を 10s, 30s および 96s とした場合の  $T_{\delta_c=0.1}$  と N 量の関係を示す。冷却速度にかかわらず N 量の増大によつて靱性が劣化し  $T_{\delta_c=0.1}$  は上昇する。N 量の増大による靱性劣化の原因としては、高硬度

$\Delta t$ \ P, T	1400°C × 0s	1400°C × 30s	1400°C × 0s + 250°C
10s	○	●	□
30s	△	▲	
96s	□	■	

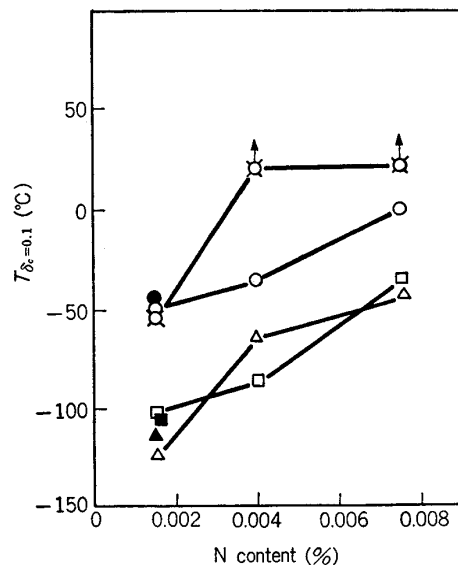


Fig. 13. Effect of N content on  $T_{\delta_c=0.1}$  of simulation-heat-affected zone of Si-Mn Steels. Deformed 5% and aged at 250°C after the simulation-heat-treatment. The same steels as in Fig. 5, but S is about 0.010%<sup>10)</sup>.

(HV $\geq$ 170) の場合には高炭素島状マルテンサイトの形成促進により、また低硬度の場合には固溶 N による脆化が考えられる。後者の機構は N による転位固着効果によると思われるが、詳細については明確な知見が得られていない。図中に示したように通常の熱サイクルの他に 5% 塑性ひずみを付加後 250°C 時効を行った場合には、N 濃度が高い材料ではひずみ時効による脆化が加算され



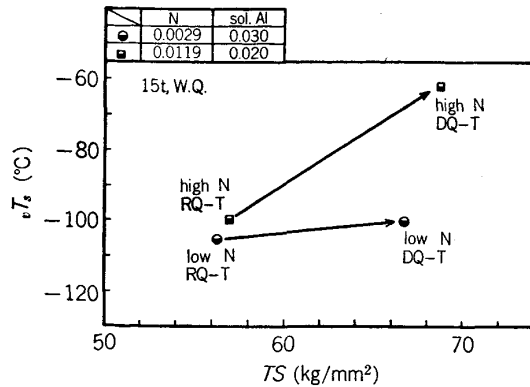


Fig. 14. Effect of N content on the correlation between the strength and the fracture toughness of HT-60 grade steels direct-quenched from 900 °C or reheat-tempered from 920 °C and tempered at 630 °C<sup>17)</sup>.

る。

直接焼入法による HT-60 鋼の靱性の改善に対して低 N 化は非常に有効であることが示された<sup>17)</sup>。対象とした HT-60 鋼は窒化物形成元素として 0.04%Al を含有するが、B は含有していない。Fig. 14 に示すように 900 °C から直接焼入後 630 °C で焼もどした場合、同温度で再加熱焼入れ焼もどしを行った場合と比較して強度が増大し、高 N (120 ppm) の場合には同時に靱性が低下するが低 N (30 ppm) の場合にはほとんど変化していない。このことを利用して低 N 化により良好な強度靱性バランスを達成できることになる。高 N による靱性劣化の原因としては、 $\gamma$  粒界に AlN を析出することにより焼入性が低下すること、および圧延加熱時に再固溶した N が圧延終了後も AlN として固定されずに固溶 N として残存することが考えられる。

低 N 化による靱性改善効果は、少量の Cu, Ni, Cr, Mo を添加した HT-60 鋼において脆性き裂伝播停止特性を表す Double Cantilever Beam (DCB) 試験による A 種温度の低下としても認められた<sup>17)</sup>。これは焼入性の向上により HT-80 鋼なみのマルテンサイトとベイナイトの混合組織が得られたことによる。Fig. 14 とほぼ同等な成分系を持つ HT-60 鋼に対する B 添加の効果につ

いても調べられたが<sup>17)</sup>、強度および靱性に対する影響は認められなかった。

#### 4. 高純度鋼の製造プロセスと破壊靱性の関係

##### 4.1 連铸材の中心偏析の影響

連铸材の中心偏析を再現する目的で、拘束铸型を用いて铸造した模擬偏析材の圧延まま鋼板の P の中心偏析におよぼす C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Nb, V などの合金元素の影響を調べた<sup>18)</sup>。これらの合金成分の影響は Table 2 に示す実験式によつて表され、実際の連铸スラブを用いた圧延まま鋼板の中心偏析の測定値とよく一致することが確認された。

P の偏析を促進する元素としては P 自身のほか、C, Mn, Ni の影響が顕著で Si, Cr, Mo の影響はこれらと比較すれば少ない。Nb, V は 0.1% 程度ではあまり影響をおよぼさなかった。例を Fig. 15 に示す。C によつて P の偏析度が増大する機構としては、シミュレーション計算によつて凝固に伴う液相中の C の濃縮による  $\delta$  凝固から  $\gamma$  凝固への遷移に起因することが認められている。

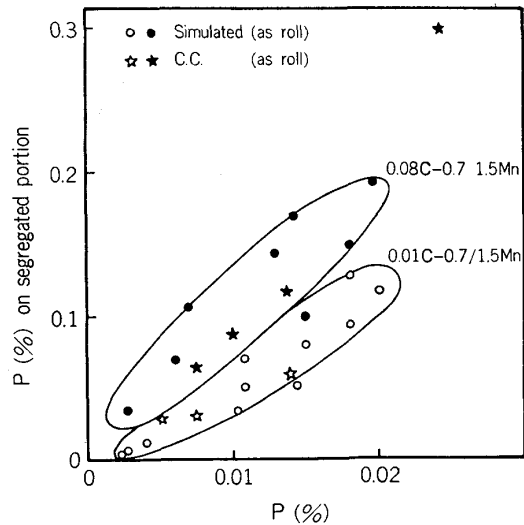


Fig. 15. Effect of C, Mn, and P on central segregation of P in as rolled plate.

Table 2. Effects of alloying elements on central segregation ratio of manganese and phosphorus in as rolled plate.

	$K_C^1$	$K_{Mn}^1$	$K_{Mn}^2$	$K_P^1$	$K_P^2$	$K_{Ni}^1$	$K_{Cr}^1$	$K_{Mo}^1$	$K_{Mo}^2$	C
$S_P$	68.1	-29.3	12.0	273.5	-7625	8.68	-0.64	26.3	-52.2	17.8
$S_{Mn}$	4.22	-0.87	0.41	-4.8	-	0.16	-0.016	-0.16	-	1.67

$S_x = K_C^1 \times W_C^1 + K_{Mn}^1 \times W_{Mn}^1 + K_{Mn}^2 \times W_{Mn}^2 + \dots + C$   
 $S_x$ : segregation ratio of manganese or phosphorus  
 $K_C^1 \sim K_{Mo}^2$ : Segregation coefficient of each element  
 $W_C \sim W_{Mo}$ : Concentration of each element in weight percent  
 C: Constant

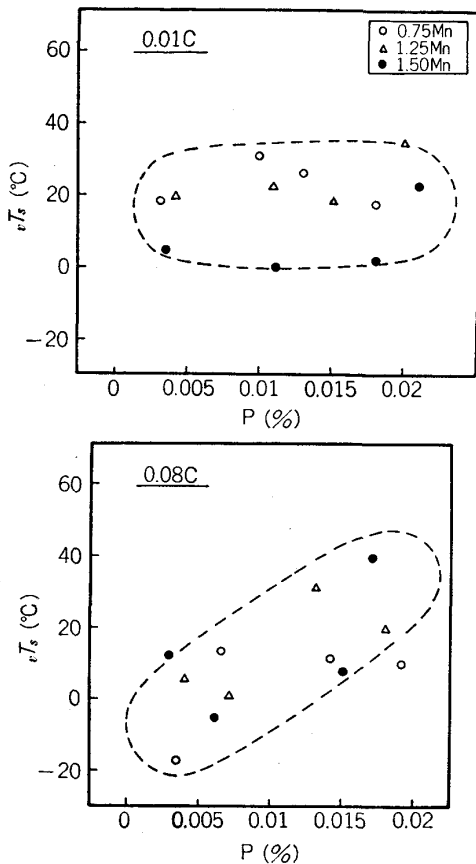


Fig. 16. Effect of C content on the P-embrittlement in the through-thickness direction fracture properties at central segregation of X 60 grade steels. Dominant alloying elements are shown in the figure.

Fig. 16 は 0.08% C 鋼および 0.01% C 鋼における偏析部の板厚方向の靱性と P 量の関係を示す。極低 C 鋼では粗粒のため  $vT_s$  が高いが、 $vT_s$  におよぼす P の影響は少なく、一方 0.08% C 鋼では P の増加に伴って  $vT_s$  が上昇し、P の偏析に対する C の影響と類似の変化を示した。これらの知見の応用として X60 級鋼で Mn を 1.5% 以下としかつ極低 C (0.01%) とすることにより P 偏析の減少を計り耐 HIC 特性を顕著に改善できることを見出している。

#### 4.2 $\alpha/\gamma$ 変態回数の影響

省エネルギーを計るため、連铸から圧延までを連続化していわゆる直送圧延や直接圧延を行うプロセスが広く導入されつつある。これらのプロセスでは従来工程と比較して圧延までの  $\alpha/\gamma$  変態回数が従来プロセスでは 2 回であったものが直送圧延では 0 回となるなど減少し、このことが材質に何らかの影響を与えることが懸念される。

そこで P 量の異なる中炭素鋼 (SCr 435 タイプ) を小型鋼塊に铸造し、圧延までの  $\alpha/\gamma$  変態を伴う再加熱回数を変化させて靱性に対する影響を調べた<sup>19)</sup>。Fig. 17

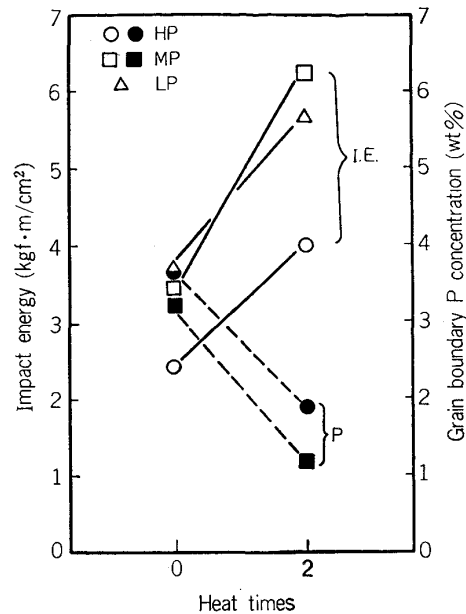


Fig. 17. Effect of the number of ferrite/austenite transformation on the grain boundary segregation of P in the medium C steels water quenched after hot rolling and tempered at 620°C and 520°C. 0.027%P (HP), 0.013%P (MP), 0.002%P (LP)<sup>19)</sup>.

に P 量をパラメーターとして  $\alpha/\gamma$  変態回数とシャルピー衝撃値および粒界 P 量の関係を示す。なおこれらの値は圧延直後に水焼入れし、650°C および 520°C で焼もどした状態で測定したものである。変態回数が 2 回から 0 回に減少することによつて P の粒界偏析は 2 倍に増大し、これに対応して衝撃値は 1/2 に低下している。

P の粒界偏析の増大原因としては、 $\alpha/\gamma$  変態による粒界 P の再配分が起こらなくなることが考えられるが、その機構の詳細については今後の研究課題として残されている。変態回数の減少に伴う粒界 P 偏析の防止には、1150°C で 17h という均熱処理が有効で、これにより変態回数が 1 回と 0 回の場合の粒界 P 偏析量および衝撃値に顕著な差が認められなくなった。これらの結果は、変態回数が 0 回で、変態 1 回と同程度の靱性を得るには低 P 化または長時間均熱処理を行う必要があることを示している。

## 5. 破壊靱性評価法の問題点

### 5.1 COD 試験とシャルピー試験の相違

多くの場合両者は対応し、たとえば  $T_{d_c=0.1}$  と  $vT_s$  の間に良い相関があり<sup>10)</sup>、COD 値や  $K_{Ic}$  値の間の対応関係も確かめられている<sup>9)</sup>。しかしながらこのような対応関係はもともとまったく異なつた試験方法の間で表面的に成立する経験則であるから、適用の際には注意が必要である。今回の共同研究においても 3.2 で述べた破壊モードが粒界かへき開かによつて COD とシャルピー

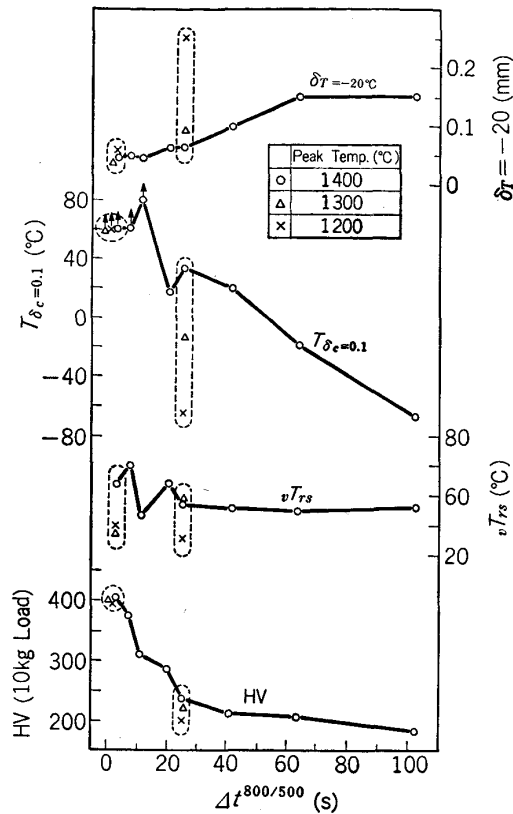


Fig. 18. Effect of the cooling rate on the fracture toughness and the hardness of simulation-heat-affected zone of HT-60 grade Si-Mn steels. The cooling rate is represented by the time to cool from 800°C to 500°C<sup>10)</sup>.

の対応関係が異なってくる例など、いくつか対応関係が成立しない場合が見られた。対応の不一致の他の例として COD とシャルピーにおける感受性およびばらつきの相違が生ずる現象とその原因に対する考察結果について以下に述べる。

Fig. 18 は溶接再現熱サイクルを付加した Si-Mn 系の HT-60 鋼において、 $T_{\delta_c=0.1}$ , 20°C での  $\delta_c$ ,  $\delta_T = -20^\circ\text{C}$ ,  $vT_S$ , ヴィッカーズ硬度と冷却速度(800°C と 500°C 間の冷却時間) の関係を示す。冷却速度の増大に伴って  $T_{\delta_c=0.1}$  は顕著に上昇しているが、 $vT_S$  はほとんど変化していない。このような感受性の相違が生ずる原因について冷却速度の変化に伴う硬さの変化に着目すると次のように考えることができる。

降伏応力のひずみ速度感受性は強度が高いほど低くなり、それに対応して破面遷移温度のひずみ速度感受性も低下することが BARSOM<sup>ら</sup><sup>20)</sup> によつて示されている。この結果から COD 試験とシャルピー衝撃試験によるひずみ速度の相違に着目すると、高強度の場合ほど両者による遷移温度の差が減少すると考えられる。Fig. 18 の結果はこのような傾向に対応しているとして理解することができる。これらの結果は強度や破壊モードなど材質

に相違がある場合には両者の対応関係についてとくに注意する必要があることを示している。

### 5.2 COD 値のばらつき

COD とシャルピーのほかの相違点として、COD 値のばらつきがシャルピー吸収エネルギーの場合より大きいことがあげられる<sup>10)</sup>。この傾向はとくに溶接部において顕著であつた。その原因としては、従来から COD 試験が局所的な靱性の変化をそのまま反映するのに対し、シャルピー吸収エネルギーは全断面の平均的な靱性を反映していることによるとされている。そこで HT-60 鋼についてこのような機構を実証するため、COD 試験片の破壊起点近傍の微小硬度の分布を測定し、破壊の起点となつた結晶粒の微小硬度が周辺の結晶粒の硬度と比較して非常に高いことが判明した。この結果から微視的な硬度の分布が局所的な靱性のばらつきの原因となり、さらに COD 値のばらつきの原因となつていることが考えられる。

## 6. 結 言

以上、材料研究委員会の成果の概要について述べた。近年鋼材はその用途が多様化し、強度、靱性、溶接性、腐食や疲労などに対する要求仕様も一段と苛酷なものとなつている。現在わが国で製造されつつある高級鋼材は、これらの要求のほとんどに対応すべく特性の向上が計られ、すでに一つの極限性能に近いレベルまで到達しているといつても過言ではなく、今後さらに厚肉化や高張力化を指向して行くにあつては種々の困難が伴うと予想される。しかし製造設備の改善や、新しい冶金学の発展を基礎として、さらに低廉で高性能の鋼材を開発すべく継続的な研究が望まれており、その意味で本委員会での研究成果が少しでも貢献できれば幸いである。

本委員会は年に 3~4 回の会合をもつて運営されてきたが、その活動に対するメンバー各位はもちろん鉄鋼協会関係者そして各社の絶大な御支援、御協力に深く感謝する次第である。

### 付録 材料研究委員会の構成

委員長	大橋延夫	(川崎製鉄)
委員	鎌田晃郎	(川崎製鉄)
	佐野謙一 <sup>++</sup>	(川鉄テクノリサーチ)
	井上毅, 勝亦正昭	(神戸製鋼所)
	武田鉄治郎, 松田昭一 <sup>+</sup>	(新日本製鉄)
	大谷泰夫	(住友金属工業)
	磯川憲二, 上原紀興	(大同特殊鋼)
	須賀正孝 <sup>+</sup> , 東田幸四郎	(日本鋼管)
	山田真	
	熊田有宏, 沢田進	(日本製鋼所)
	鈴木是明	
	内堀勝之	(三菱製鋼)

(以上会社名 50 音順)

事務局 (日本鉄鋼協会) 大山高司, 中島正博  
平澤忠夫, 続木雄次  
(+ 幹事, ++ 幹事長, 旧委員を含む)

### 文 献

- 1) 鋼の焼もどし脆性に関する研究, 長嶋晋一編, 日本鉄鋼協会 (1975)
- 2) 鋼の焼入性予測に関する研究, 金沢正午編, 日本鉄鋼協会編 (1980)
- 3) 金沢正午: 鉄と鋼, 67(1981), p. 295
- 4) 鋼材の破壊靱性に対する高純化の影響, 大橋延夫編, 日本鉄鋼協会編 (1985)
- 5) P. C. PARIS, H. TADA, A. ZAHOR and H. ERNST: Elastic-Plastic Fracture, ASTM STP 669 (1979), p. 5
- 6) 川本英之, 熊田有宏, 高橋和見, 大橋建夫: 蒸気タービン軸材用高張力鋼の破壊靱性に及ぼす硫化物系介在物の影響, 文献 4), p. 47
- 7) 中野善文, 古君 修: 鋼板の破壊靱性と強度に及ぼす S および P の影響, 文献 4), p. 28
- 8) 阿部 隆, 東田幸四郎, 高坂洋司, 山田 真: 低温用アルミキルド鋼の機械的性質に及ぼす S および P の影響, 文献 4), p. 15
- 9) 笠松 裕: 圧力技術, 17(1979), p. 24
- 10) 松田昭一, 武田鉄治郎: Si-Mn 鋼溶接熱影響部の破壊靱性に及ぼす N, S の影響, 文献 4), p. 1
- 11) 磯川憲二, 並木邦夫: 肌焼鋼の破壊靱性に及ぼす S, P の影響, 文献 4) p. 64
- 12) 虎岩 清: SNCM 439 鋼の破壊靱性に及ぼす P, S の影響, 文献 4), p. 86
- 13) 井上 毅, 難波吉雄: 中炭素鋼の低温焼もどし脆性に及ぼす P 量および B 添加の影響, 文献 4), p. 115
- 14) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals (1957), p. 116 [Oxford]
- 15) 鎌田芳彦, 大谷泰夫, 中里福和: 中炭素超強力鋼の破壊靱性に及ぼす微量元素の影響, 文献 4), p. 99
- 16) J. KAMEDA, N. BANDYOPADHYAY and C. J. McMAHON, Jr.: Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Supplement to Trans, JIM, 21 (1980), p. 437
- 17) 小松原望, 渡辺征一, 大谷泰夫: 直接焼入焼もどし高張力鋼の靱性支配因子, 文献 4), p. 158
- 18) 大谷泰夫, 市橋弘行, 村山順一郎, 橋本 保: 高張力鋼の凝固偏析と靱性, 文献 4), p. 127
- 19) 井上 毅, 難波吉雄: 中炭素鋼の材質に及ぼす  $\alpha/\gamma$  変態回数と高純化の効果に関する研究, 文献 4), p. 146
- 20) J. M. BARSOM and S. T. ROLFE: Impact Testing of Metals, ASTM STP 466 (1970) p. 281